

1903.

N. 4.

603

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 10. HEFT 4.

DER GANZEN REIHE 315. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.



LEIPZIG, 1903.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.

(Ausgegeben am 13. März 1903.)

Inhalt.

	Seite
1. G. Quincke. Die Oberflächenspannung an der Grenze wässriger Kolloidlösungen von verschiedener Konzentration	673
2. G. C. Schmidt. Über die Emanation des Phosphors	704
3. Max Toepler. Über Funkenlängen und Anfangsspannungen in Luft von Atmosphärendruck	730
4. Karl Tangl. Über die Änderung der Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten mit der Temperatur	748
5. K. Olaszewski. Apparate zur Verflüssigung von Luft und Wasserstoff	768
6. A. Brandt. Über die Beziehung zwischen der Formel von J. Stefan für den Kohäsionsdruck einer Flüssigkeit und der Zustandsgleichung von van der Waals	783
7. Karl Langenbach. Über Intensitätsverteilung in Linienspektren	789
8. F. Harms. Elektrometerkapazitäten und die Verwendung von Elektrometern zur Messung von Elektrizitätsmengen	816
9. J. Giesen. Einige Versuche mit der Salvionischen Mikrowage	830
10. J. Zenneck. Fortpflanzung magnetischer Wellen in Eisensylindern	845
11. August Schmauss. Magnetische Drehung der Polarisations-ebene des Lichtes in selektiv absorbierenden Medien	853
12. F. Richarz. Temperaturdifferenzen in künstlich erzeugten auf- und absteigenden Luftströmen nach Messungen von Hrn. S. Löwenherz	863
13. R. v. Sahmen und G. Tammann. Über das Auffinden von Umwandlungspunkten mit einem selbstregistrierenden Dilatographen	879
14. Ad. Schmidt. Werte der erdmagnetischen Elemente zu Potsdam für das Jahr 1901	890
15. W. Kaufmann. Bemerkungen zu der Arbeit des Hrn. R. Geigel: „Über die Absorption von Gravitationsenergie durch radioaktive Substanz“	894

Verlag von Gustav Fischer in Jena.

Soeben erschienen:

Die Analyse der Empfindungen und das Verhältniss des Physischen zum Psychischen.

Von Dr. **E. Mach**, em. Prof. a. d. Univ. Wien.

Vierte vermehrte Auflage.

Mit 36 Abbildungen.

Preis: 5 Mark, geb. 6 Mark.



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 10.

1.

Die Oberflächenspannung an der Grenze
wässriger Kolloidlösungen von verschiedener Konzentration;
von G. Quincke.¹⁾

(Fortsetzung von p. 478).

§ 94. *Stärke.* a) *Übersicht der Erscheinungen.* Stärkelösungen geben bei Verdunsten des Wassers in kurzen Zwischenräumen oder periodisch eine wasserarme Stärkelösung *A* und eine wasserreiche Stärkelösung *B* mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze. Stärke verhält sich also wie die anderen Kolloide. Aber die Erscheinungen wechseln noch mehr, wie bei den anderen Kolloiden dadurch, daß sich die öltartige Stärkelösung *A* unter *scheinbar* gleichen Bedingungen in den verschiedensten Formen abscheidet. Bald in einzelnen Blasen oder zusammenhängenden Schaumwänden mit sichtbaren oder unsichtbaren, geschlossenen oder offenen Schaumkammern. Bald in einzelnen öltartigen Tropfen, die sich später in Sphärrokristalle mit gezacktem oder glattem Rande, mit sichtbaren oder unsichtbaren Schaumzellen oder Blasen verwandeln. Die Blasen liegen parallel dem Radius oder parallel dem Umfang angeordnet, je nachdem sich die ersten unsichtbaren Lamellen aus öltartiger Flüssigkeit zuerst am (schon erstarrten) Rande oder im Innern abgeschieden haben, von deren Kontaktwirkung dann die weitere Abscheidung neuer öltartiger Flüssigkeit *A* aus der übersättigten Stärkelösung abhängt. Die Schaumwände können sehr klebrige Flüssigkeit sein, oder später erstarren. Sie bestehen aus doppeltbrechenden Massen mit Auslöschungsrichtung normal zur Oberfläche, aber von wechselnder Größe der Doppelbrechung, da von der Anzahl der Schaumwände, die sich aus derselben Menge öltartiger Flüssigkeit *A* bildet, und von deren Zug oder Spannung die

1) G. Quincke, Fortsetzung von Ann. d. Phys. 7. p. 57—96, 631—682, 701—744. 1902; 9. p. 1—43, 793—836, 969—1045. 1902; 10. p. 478. 1903.

Größe und der Sinn der meist negativen, seltener positiven Doppelbrechung abhängt.

Auf Quecksilber, im Uhrglas oder auf Glasplatten eingetrocknete Stärkelösung bildet Lamellen mit klaren und trüben Zonen, je nachdem nur die wasserreiche Stärkelösung *B* oder ein Gemisch von wasserarmer Stärkelösung *A* und wasserreicher Stärkelösung *B* mit verschiedener Lichtbrechung erstarrt ist. Die trüben Stellen enthalten die öltartige Flüssigkeit *A* in einzelnen Tropfen oder Blasen oder in zusammenhängenden Wänden von offenen oder geschlossenen Schaumkammern. Die Größe der Schaumkammern wechselt in den einzelnen Zonen oft periodisch, und kann so klein werden, daß die einzelnen Kammern nicht mehr mikroskopisch wahrnehmbar sind. Bei weiterem Eintrocknen ziehen sich wasserarme und wasserreiche Stärkelösung *A* und *B* verschieden zusammen. Die auf Glas eingetrockneten Lamellen bekommen an der Grenze von *A* und *B* Risse, die sich unter 90 oder 120° schneiden, je nachdem sich die (oft unsichtbaren) Lamellen aus öltartiger Flüssigkeit *A* an schon erstarrte oder noch flüssige Lamellen oder Schaumwände angesetzt hatten. In ähnlicher Weise sieht man im Innern der erstarrten Stärkelösung bald Schaumwände von 90°, bald solche von 120°. Die Neigungswinkel wechseln mit der Konzentration und der Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers und der Belichtung.

Ich gebe im folgenden eine nähere Beschreibung einzelner Versuche.

b) *Herstellung der Stärkelösungen.* Die Stärkelösungen wurden in der Art bereitet, daß trockene oder feuchte Stärke mit kaltem Wasser in einem Porzellanmörser zerrieben, der dünne Brei in kochendes Wasser geschüttet, verrührt und längere Zeit unter Umrühren auf der Temperatur 100° erhalten wurde. Die $\frac{1}{2}$ —1 proz. Lösung wurde durch ein Faltenfilter bei 100° filtriert und in einem Glaskolben im Wasserbade eingedickt. Ich benutzte käufliche Weizenstärke oder Kartoffelstärke, die ich selbst aus rohen, auf einem Reibeisen zerriebenen, Kartoffeln durch Abschlämmen mit Wasser gereinigt hatte.

Ich versuchte $\frac{1}{2}$ proz. Stärkelösungen in einem Kühnischen Dialysator mit U-förmigen Schlauch aus Pergamentpapier 8 Tage lang in einem Wasserstrom von den bei-

gemengten Salzen und von kristallisierenden Stoffen zu befreien. Diese im Wasserbade weiter eingedickte Stärkelösung werde ich als „*dialysierte Stärkelösung*“ bezeichnen.

Dieselbe war gewöhnlich in einem Erlenmeyerschen Glaskolben eingedickt worden. Da aber diese Stärkelösungen noch eine merkliche Menge kristallisierbarer Salze enthielten, welche aus dem Glaskolben herkommen konnten, so habe ich später Gefäße aus Nickel verwendet. Die in einer Nickelpfanne bereitete und erkaltete Stärkelösung wurde von dem Bodensatz abgegossen, in einer anderen Nickelpfanne erhitzt, heiß durch ein Fächerfilter in einem Nickeltrichter filtriert, dialysiert und in einer Nickelpfanne eingedickt. Aber auch diese Stärkelösungen enthielten noch merkliche Mengen kristallisierbarer Substanzen, die also von der Stärkelösung zurückgehalten wurden und durch Dialyse nicht zu entfernen sind.

Außerdem wurde auch *lösliche Stärke* von der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum in Berlin untersucht, welche ebenfalls Salze und kristallisierende Substanzen zurückhielt und durch wochenlange Dialyse nicht davon zu befreien war.

Im Dialysator sank das spezifische Gewicht einer Kartoffelstärkelösung in 12 Tagen von 1,0046 auf 1,004; das spezifische Gewicht einer Lösung von löslicher Stärke in 16 Tagen von 1,040 auf 1,0002. In beiden Fällen war die Außenfläche des Pergamentpapierschlauches mit schlüpfrig klebriger Masse bedeckt. Kartoffelstärke wird also stärker im Dialysator zurückgehalten als lösliche Stärke.

c) *Stärkelösung auf Quecksilber eingetrocknet*. Steifer Stärkekleister wurde in einer Eisenschale zum Gefrieren gebracht, gefroren über einem Fächerfilter ausgedrückt, und das Filtrat im Wasserbade eingedickt. Läßt man einen Tropfen dieser Stärkelösung auf Quecksilber eintrocknen, so bildet er eine feste Lamelle mit Randfalten, wie Kieselsäure, Leim oder Eiweiß.

Eine 2proz. Lösung von *Weizenstärke* bildete beim Eintrocknen auf Quecksilber Lamellen mit Randfalten. Die Randfalten waren um so zahlreicher, je dünner und je größer die Lamelle war. Beim Behauchen verschwanden die Randfalten und erschienen beim Verdampfen des Wassers wieder in veränderter Gestalt.

Während des Eintrocknens bemerkt man am Grunde der außen von einem festen Rande umgebenen Flüssigkeit wellen-

förmige oder gewundene Röhren oder Schlieren mit Anschwellungen von 0,6—1 mm Breite, welche normal oder parallel zum Umfang auftreten und doppeltbrechende Massen in den Wandungen enthalten. Die öltartige wasserarme Stärkelösung scheidet sich periodisch ab. Treten die ersten Mengen dieser öltartigen Stärkelösung am Rande auf, so gibt es radiale Röhren. Scheiden sie sich im Innern ab, so liegen die periodisch abgeschiedenen Massen parallel dem Umfang. Ähnliche Abscheidung von öltartiger wasserarmer Kolloidlösung normal und parallel zum Rande habe ich bei Kieselsäure und bei Eiweiß (§§ 70 und 89) beobachtet.

Die eingetrockneten Stärkelamellen zeigen negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zum Rande. Dieselbe

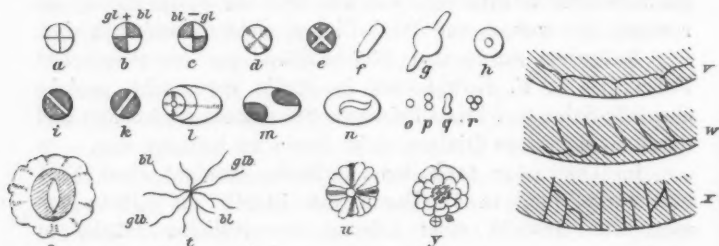


Fig. 130.

nimmt vom Rande nach der Mitte ab, kann durch Wasseraufnahme größer und später wieder kleiner werden. Häufig ist der Rand der Lamelle klar, die Mitte trübe und in der trüben Mitte entsteht bei dickeren Lamellen eine Öffnung (Fig. 130, s), indem die Oberflächenspannung der freien Oberfläche der Lösung mit abnehmendem Wassergehalt zunimmt und die Flüssigkeit von der Mitte nach dem schon eingetrockneten Rande hinzieht. Die Längsrichtung der Öffnung stand gewöhnlich normal zur Fensterfläche.

Eine kleine Lamelle I aus derselben Lösung von Weizenstärke von 3 mm Durchmesser mit klarem Rande und Randfalten erschien in der Mitte trübe, ohne Öffnung. In dem trüben Teile ließ das Mikroskop hunderte kleiner runder Linsen von 0,0023—0,1 mm Durchmesser erkennen, mit doppeltbrechenden Massen, die das Innere der Linsen nicht ganz

ausfüllten und in einzelnen Fällen Rhomboeder zu sein schienen. Die Linsen lagen auf Kreisbogen oder Spiralwindungen von 0,04—0,08 mm Durchmesser verteilt. Einzelne Linsen von 0,007—0,009 mm Durchmesser waren positive Sphärokristalle mit optischer Achse parallel dem Radius (Fig. 130, *a*, *b*). Andere zeigten ein dunkles Kreuz, dessen Schenkel im Azimut $\pm 45^\circ$ lagen, zwischen den Polarisationssebenen der gekreuzten Nicolschen Prismen (Fig. 130, *d*). Bei Einschalten einer Gipsplatte von λ verwandelte sich das dunkle Kreuz auf hellem Grunde in ein helles Kreuz auf dunklem Grunde (Fig. 130, *e*). Andere Linsen von 0,012 mm zeigten beim Drehen des Objektisches zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein weißes Kreuz oder weißen Balken im Azimut $\pm 45^\circ$ (Fig. 130, *i*, *k*), die beim Einschalten einer Gipsplatte von λ noch deutlicher hervortraten, und wohl aus Schaummassen mit doppeltbrechenden Wänden bestanden.

Neben den Linsen lagen einzelne längliche von ebenen und runden Flächen begrenzte doppeltbrechende Massen (Fig. 130, *f*), die zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte von λ gelb erschienen, wenn ihre Längsrichtung im Azimut $+45^\circ$ oder -45° lag. Die Wand einer Röhre, mit halbkugelförmigen Anschwellungen in der Mitte, bestand aus feinen doppeltbrechenden Schaumwänden mit optischer Achse normal zur Oberfläche (Fig. 130, *g*).

Wurde diese Stärkelamelle unter ein Deckglas mit einem untergelegten Deckglasbrocken auf einen Objektträger gelegt und Wasser zugesetzt, so verschwanden allmählich die Linsen und doppeltbrechenden Massen und es entstanden neue kugelförmige positive Sphärokristalle von 0,005—0,1 mm Durchmesser. Bei langsamer Verdunstung des Wassers bildeten sich neue doppeltkontourierte einzelne oder aneinanderhängende Kugeln und Linsen mit größerer Lichtbrechung als die Umgebung (Fig. 130, *a*, *p*, *q*, *r*) und doppeltbrechenden Massen im Innern. Nach einigen Stunden zeigten sich am äußeren Rande der Stärkelamelle neue Haufen von kugelförmigen Sphärokristallen von 0,006—0,012 mm mit positiver Doppelbrechung; ferner einzelne glatte Kugeln von 0,001—0,004 mm Durchmesser mit größerer Lichtbrechung als die Umgebung, zum

Teil mit einer kleinen zentralen Blase von $\frac{1}{3}$ des Durchmessers der größeren Kugel (Fig. 130, *h*). Einzelne elliptische Sphärokristalle von 0,036 mm Länge zeigten Schichtung wie ein natürliches Stärkekorn; mit gekreuzten Nicolschen Prismen und einer Gipsplatte von λ positive Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Oberfläche, oder im Innern eine gewundene Röhre mit spitzen Enden und doppeltbrechenden Massen gefüllt (Fig. 130, *l, m, n*).

An dem frisch durchgebrochenen Deckglasbrocken lagen, besonders in der Nähe des Randes, viele doppeltbrechende Linsen von 0,00015—0,003 mm, einzeln oder zusammengebacken, daneben ein gewundenes Band mit negativer Doppelbrechung und optischer Achse normal zur Oberfläche; ferner einzelne einfach brechende Linsen mit glatter Oberfläche und größerer Lichtbrechung, als die Umgebung, die also wohl aus wasserarmer öartiger Stärkelösung bestanden.

Bei Wasserzusatz quoll die ganze Stärkelamelle auf. Am Rande entstand eine 0,04 mm breite Zone mit starker negativer Doppelbrechung und optischer Achse normal zum Rande. Zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen wurden radiale Röhren mit doppeltbrechenden Wänden und gewundenen Röhren im Innern sichtbar. Auch einzelne Sphärokristalle von 0,018 mm mit positiver Doppelbrechung oder sechsseitige einfach brechende Platten, in deren Ecke gelegentlich ein kleiner negativer Sphärokristall lag.

Bei neuem Wasserzusatz bildeten sich vorübergehend schöne negative Sphärokristalle von 0,02 mm mit Kernblase, ähnlich wie bei kolloidaler Schwefellösung (§ 79, Fig. 114, *a, b, c*), oder Büschel von radial um eine unsichtbare Kernblase gelagerten, wellenförmigen Kristallnadeln (Fig. 130, *t*) mit negativer Doppelbrechung und optischer Achse parallel der Längsrichtung. Die öartige Stärkelösung hatte sich zuerst in radialen Fäden abgeschieden, wie bei den Kristallbüscheln aus wässerigen Lösungen von Zinksulfat oder Kupfersulfat in Alkohol (Fig. 65, *a*, § 47 und Fig. 72, *b*, § 49). Die Fäden wurden bei ihrer Entstehung an den Stellen größerer Oberflächenspannung konkav, verdickten sich durch Kontaktwirkung mit übersättigter Stärkelösung und erstarrten zu Schaummassen mit doppeltbrechenden Wänden und optischer Achse normal zur Oberfläche.

Eine größere Menge Weizenstärkelösung war auf Quecksilber zu einer Lamelle II von 6 mm Durchmesser mit 12 Randfalten eingetrocknet. Eine trübe Randzone von 0,2 mm Breite enthält viele kleine Linsen von 0,002—0,006 mm mit glatter Oberfläche. Nach außen überwog die Anzahl der kleineren Linsen. Der trübe Rand war durch eine 0,1 mm breite Zone von der Mitte getrennt, in welcher viele Linsen von 0,006 mm mit doppeltbrechendem Kern und gezacktem Rande verteilt lagen. In einzelnen Linsen erkannte ich ein doppeltbrechendes Rhomboeder von 0,0025 mm, ähnlich einem Kalkspatkristall, in anderen bei Sonnenlicht oder sehr starker Beleuchtung vier, sechs oder mehr kleine Kugeln, die parallel dem Umfang verteilt waren, und doppeltbrechende Massen enthielten, welche in den einzelnen kleinen Kugeln teils gleich, teils verschieden orientiert waren. Einige Linsen hatten sich in sechsseitige Platten umgewandelt. Ferner waren einige Sphärokristalle mit positiver Doppelbrechung sichtbar.

Bei Wasserzusatz zeigten sich in einem Schaumbrocken dieser Stärkelamelle II unter einem Deckglas eine Reihe negativer Sphärokristalle von 0,015 mm mit Kernblase, wie bei kolloidaler Schwefellösung.

Eine noch größere auf Quecksilber eingetrocknete Lamelle III von 17 mm Durchmesser mit 12 Randfalten zeigte am Rande eine Zone mit starker negativer Doppelbrechung und optischer Achse normal zum Rande. Im Innern der Lamelle lagen parallel dem Umfang viele wellenförmige und gewundene Röhren von 0,6—1 mm Breite mit doppeltbrechenden Wänden, ähnlich den oben bei Kieselsäureschäumen beschrieben (Fig. 95, *a*, *b*, § 70). Unter einem Deckglas mit untergeschobenem Deckglasstreifen zeigte die Lamelle bei Wasserzusatz an der Stelle der verschwindenden Randfalten radiale doppeltbrechende Streifen mit negativer Doppelbrechung und optischer Achse normal zur Streifenrichtung. Die Randfalten scheinen also durch wasserarme und wasserreiche Stärkelösung vorgezeichnet, welche sich beim Eintrocknen längs des Umfanges periodisch und parallel dem Radius abgeschieden hatten. In der Nähe des Lamellenrandes lagen einzelne positive Sphärokristalle von 0,015—0,021 mm; daneben kleine, aneinandergereihte, einfach brechende Linsen mit größerer Licht-

brechung als die Umgebung, aus öltartiger wasserarmer Stärkelösung bestehend, oder gewundene Streifen von doppeltbrechenden Schaummassen.

Wurde mit einer Kapillarpipette etwas Jodlösung unter das Deckglas gebracht, so färbte sich die Lamelle allmählich blau. Die gewundenen Wände der Röhren parallel dem Umfang erschienen dann hell auf blauem Grunde, färbten sich also langsamer als dieser. Auch an der Oberfläche der Sphärokristalle zeigte sich zuerst eine dunkelblaue Haut und dann im Innern eine Reihe kleinerer Linsen mit dunkelblauer Hülle. Schließlich war der ganze Sphärokristall von tiefblauer Jodstärke erfüllt.

Nach den unter § 94 d. beschriebenen Versuchen ist es aber nicht unmöglich, daß diese Gebilde erst unter dem Einfluß der Jodlösung entstanden sind.

Bei schiefer Beleuchtung zeigten alle auf Quecksilber eingetrockneten Stärkelamellen Schlieren, Streifen oder Zonen parallel dem Umfang, wie eingetrocknete Lamellen von Kieselsäure, Leim, Eiweiß etc.

Lösung von *Kartoffelstärke* gab ähnliche Erscheinungen wie Lösung von Weizenstärke. Auf Quecksilber eingetrocknet, Lamellen mit Randfalten und am Rande starke negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zum Rande.

Eine kleine Lamelle IV von 5 mm mit vier Randfalten zeigte in der Mitte außer einem positiven Sphärokristall mit glattem Rande eine Reihe doppeltbrechender Kristallmassen mit gezacktem Rande von 0,36—0,1 mm und kleiner. Dieselben hatten sich offenbar aus einzelnen oder aneinanderhängenden runden Blasen oder Linsen abgeschieden, zeigten mit konvergentem Licht beleuchtet, komplizierte zum Teil sehr lebhaft polarisationsfarbene und stufenförmige, ebene Begrenzungsflächen, ähnlich den Kristallen von Calciumkarbonat (§ 37).

Eine größere Lamelle V aus Kartoffelstärke, auf Quecksilber eingetrocknet, von 8 mm Durchmesser mit zwei Blättern und zwölf Randfalten, zeigte in der Mitte 40 Sphärokristalle mit gezacktem Rande von 0,06—0,12 mm Durchmesser. Die Sphärokristalle waren teilweise sechseckig, enthielten doppeltbrechende Massen in Sektoren radial um eine kleine Kern-

blase verteilt und waren aus Linsen ölartiger wasserarmer Stärkelösung entstanden, in denen sich kleine Blasen und aneinander hängende Schaumzellen gebildet hatten, deren Inhalt dann zu verschiedenen orientierten Kristallmassen erstarrt war.

Gelegentlich bildeten sich auch in einer mittleren Zone oder in der Mitte der Lamelle positive, in seltenen Fällen auch negative Sphärokristalle mit sechs, acht, zwölf oder mehr radialen Röhren, die Windungen und Anschwellungen zeigten, wie sie oben bei Calciumkarbonat (Fig. 49, b § 37) beschrieben wurden, oder mit radialen und verzweigten Ästen, die um eine kleine Kernblase von 0,004 mm herumgelagert waren. Die radialen Röhren und Äste enthielten doppeltbrechende Massen mit Auslöschungsrichtung parallel dem Radius. Parallel dem Umfang lag ein verzweigtes System von Schaumwänden mit größerer Lichtbrechung als die Umgebung, dessen Wände unter 120° oder anderen Winkeln gegeneinander geneigt waren, und geschlossene Schaumkammern einschlossen. Diese Schaumwände treten als helle Schlieren hervor beim Heben des Mikroskopobjektivs, oder werden zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen sichtbar durch doppeltbrechende feine Schaumwände, die sich in ihnen abgeschieden haben.

Tropfen von *löslicher Stärke* auf Quecksilber oder Objektträgern trockneten nach Wochen zu klaren, dicken, zähflüssigen Linsen ein, die statt der Falten am Rande eine Reihe Höcker zeigten, und am Boden eine Reihe radialer Röhren oder Schlieren mit Anschwellungen und Wellenlinien erkennen ließen, meist in gleicher Anzahl wie die Höcker.

d) *Stärkelösung auf Glasflächen eingetrocknet.* Lösung von *Weizenstärke* trocknete in einem Uhrglas ein, und bildete einzelne Zonen parallel dem Umfang. In der äußersten Zone von 0,06 mm Breite lagen einzelne Linsen von 0,0025—0,0045 mm Durchmesser ohne Doppelbrechung; an einzelnen Stellen runde oder elliptische Sphärokristalle von 0,015—0,07 mm Durchmesser mit positiver Doppelbrechung.

Den noch flüssigen trüben Rest dieser halb eingetrockneten Stärkelösung ließ ich in einer 1 mm dicken Schicht unter einem Deckglas auf einem Objektträger eintrocknen. Es bildeten sich positive und negative Sphärokristalle von 0,04 mm oder kleiner,

mit glatter Oberfläche, wie Stärkekörner; oder zahlreiche Sphärokristalle von 0,04—0,06 mm Durchmesser, bei denen acht oder mehr Sektoren oder Röhren mit Anschwellungen und Blasen im Innern um eine kleine Kernblase verteilt lagen und doppeltbrechende Massen enthielten. Der Rand dieser Sphärokristalle erschien gezackt (Fig. 130, *u*). Die doppeltbrechenden Massen hatten teils denselben Charakter, wie bei einem positiven Sphärokristall; teils waren sie verschieden orientiert oder blieben bei Drehung des Objekttisches in allen Lagen hell, bestanden also aus Schaummassen mit doppeltbrechenden Wänden. Daneben lagen schöne Schaumzellen mit doppeltbrechenden Wänden von 0,001 mm Dicke. Die Schaummasse zeigte negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Längsrichtung.

Bei Zusatz von Wasser lösten sich die Sphärokristalle, die Schaummassen mit negativer Doppelbrechung blieben; zum Teil wurde die Doppelbrechung derselben stärker. Bei dem Wiedereintrocknen erschienen neben neuen doppeltbrechenden Schaummassen keine Sphärokristalle, aber viele sehr kleine, doppeltbrechende Kristalle, zum Teil zu Zwillingen vereinigt.

Durch die Löslichkeit in Wasser und den wechselnden Charakter der Doppelbrechung unterscheiden sich diese künstlichen Stärkekörner mit glatter Oberfläche von den natürlichen Stärkekörnern mit positiver Doppelbrechung.

Tropfen von *Kartoffelstärkelösung* auf Glasplatten eingetrocknet geben feste Lamellen mit negativer Doppelbrechung am Rande und optischer Achse normal zum Rande. Die Lamellen zeigten eine bis drei klare Zonen, welche durch trübe Zonen voneinander getrennt waren. Der Rand war klar, die Mitte gewöhnlich trübe. Der Rand zeigte feine Sprünge normal und parallel zum Rande, welche sich unter Winkeln von 120° trafen, oder kreisförmige Sprünge, welche sich unter Winkeln von 90° trafen (Fig. 130, *x*, *v*, *w*). Die Sprünge Fig. 130, *w* entsprechen den breiten Sprüngen der auf Glasplatten eingetrockneten Kieselsäurelamellen (Fig. 93, § 68). Dieselbe Stärkelösung, aus derselben Pipette auf verschiedene reine Objektträger getropft, gibt Lamellen mit verschiedener Anzahl trüber Zonen und bald Sprünge mit 120° , bald Sprünge mit 90° Neigung. Je nachdem das Wasser verschieden schnell

verdampft, erstarren die abgeschiedenen Lamellen ölartiger Stärkelösung Δ langsam oder schnell, und setzen sich die neu entstehenden Lamellen an noch flüssige, oder schon erstarrte Lamellen an, die später durch die Sprünge sichtbar werden.

1 proz. Lösung von Weizenstärke gab beim Eintrocknen in einem Uhrglas von 9,5 cm Durchmesser bei gewöhnlicher Temperatur nach acht Tagen vier Zonen von 0,5—1 cm Breite, welche einen zentralen Fleck von 2 cm Durchmesser einschlossen. In dem zentralen Fleck und am äußeren Rande der breiten Zonen hatten sich dicke, gerade, kreisbogenförmige oder wellenförmige Rippen abgeschieden, die unter Winkeln von 90° oder 120° , 45° u. a. aufeinander trafen. Die dicken Rippen bestehen aus ölartiger wasserarmer Stärkelösung und reißen bei weiterem Eintrocknen in der Mitte. Die Figg. 130 A und 130 B [Photographie] geben ein Bild der Sprünge an nahe beieinander gelegenen Teilen der dritten Zone. Die Risse oder Sprünge umschließen Brocken mit negativer Doppelbrechung und optischer Achse normal zur Sprungrichtung. Auf den Sprungflächen der Brocken erkennt

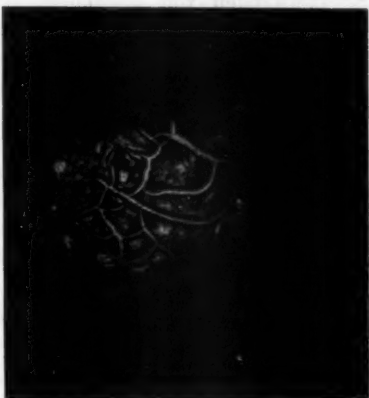


Fig. 130 A.

Sprünge in Kartoffelstärke.

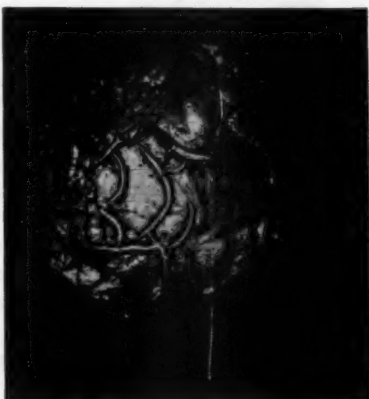


Fig. 130 B.

Sprünge in Kartoffelstärke.

man bei starker Vergrößerung zahlreiche langgestreckte offene und geschlossene Schaumkammern von 0,01 mm Breite mit feinen Schaumwänden von 0,0003—0,003 mm Dicke, welche unter 120° , 90° , 45° u. a. zusammenstoßen und vorzugsweise parallel und normal zur Sprungrichtung verlaufen. Auf der Oberfläche der Brocken laufen ebenfalls feine Rippen oder Streifen von etwa 0,004 mm Breite mit 0,025 mm Abstand voneinander, normal zur Sprungrichtung. Die Schaumstruktur tritt zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen noch deutlicher hervor.

Zu beiden Seiten der Rippen liegen 0,2 mm dicke, kugelförmige, einfach brechende Massen, die durch feine doppeltbrechende Schaumwände mit Randwinkeln von 120° und 90° voneinander getrennt sind.

Dreht man die Sprünge zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen in das Azimut 0° oder 90° , sodaß die Brocken möglichst dunkel erscheinen, so erkennt man zwei Systeme heller Linien, die unter $\pm 45^\circ$ gegen die Sprungrichtung geneigt erscheinen.

In den breiten Zonen sind noch eine Menge schmaler Streifen oder Schlieren parallel dem Umfang zu erkennen, mit negativer Doppelbrechung von wechselnder Größe und optischer Achse normal zum Umfang der Zonen. Oft liegen in den einzelnen Zonen runde trübe Linsen auf klarem Grunde oder klare Linsen auf trübem Grunde.

Die öltartige, sehr klebrige wasserarme Stärkelösung *A* scheidet sich also beim Eintrocknen der kolloidalen Lösung von Weizenstärke in Zwischenräumen oder periodisch ab und bildet kugelförmige oder kreisförmige Schaumwände mit Oberflächenspannung an der Grenze mit der umgebenden wasserreichen Stärkelösung *B*. Die Größe dieser Oberflächenspannung wechselt mit dem Wassergehalt der öltartigen Stärkelösung *A*. Die Schaumwände haben Neigungswinkel von 120° , wenn sie mit zwei flüssigen Schaumwänden von gleicher Oberflächenspannung zusammentreffen; Neigungswinkel von 90° , wenn sie sich an schon erstarrte Schaumwände ansetzen; Neigungswinkel von 60° , 45° oder anderer Größe, wenn die öltartigen Lamellen verschiedenen Wassergehalt oder verschiedene Oberflächenspannung haben. Zuweilen gehen die Neigungswinkel allmählich von 120° in 45° oder 90° über, wenn man längs der Peripherie einer Zone fortschreitet.

Ähnliche dicke Rippen und Risse mit ähnlich wechselnden Neigungswinkeln oder ähnlich wechselnder Oberflächenspannung habe ich beim Eintrocknen der Lösungen von Kieselsäure oder Eiweiß beobachtet.

Am Rande des zentralen Flecks der Weizenstärkelamelle im Uhrglas lag eine elliptische Masse von $1,6 \times 1,2$ mm, in der unzählige doppeltbrechende Kristalle auf Schaumkanten von Schaumflächen mit 120° Neigung verteilt lagen. Die Kristalle waren offenbar aus Kugeln oder Linsen von 0,01—0,05 mm entstanden, enthielten viele kleine Blasen und Schaumzellen im Innern und hatten häufig die Form von Kalkspatrhomboedern.

Bei einem anderen Versuch gab Lösung von Weizenstärke (1,008) in einem Uhrglas eingetrocknet drei Zonen von 3, 4 und 8 cm Breite, welche einen zentralen Fleck von 3 cm Durchmesser umschlossen. Die Größe der negativen Doppelbrechung mit optischer Achse parallel dem Uhrglasradius wechselte periodisch in den einzelnen Zonen. Die dritte Zone enthält viele dicke, wellenförmige Rippen parallel dem Umfang, welche zusammenhängende Kammern oder Zellen einschlossen, ähnlich den viel kleineren Zellen der Kieselsäurebrocken mit feinen Schaumwänden, welche ich früher (Fig. 95, a, § 70) beschrieben habe. Breite der Zellen und Dicke der Rippen wechselten periodisch mit der Entfernung vom Rande. 1 cm vom Rande entfernt lagen die größten Zellen von 0,24 mm Breite mit 0,06 mm dicken Rippen. Im zentralen Fleck lagen einzelne größere doppeltbrechende Kristalle (0,08—0,04 mm), zum Teil in der Form von Kalkspatrhomboedern. Auch ein schärferes Rhomboeder mit geraden Endflächen habe ich beobachtet.

Die Kristalle waren in der Tat zum Teil Kalkspat, da sie unter einem Stückchen Deckglas mit verdünnter Salzsäure Gasblasen entwickelten, die von Kalihydratlösung absorbiert wurden, also Kohlensäure waren. Ein Teil der doppeltbrechenden Krystalle wurde aber nicht von Salzsäure angegriffen.

Dialysierte und mit Nickelgefäßen hergestellte Lösung von *Weizenstärke* (1,008) gab beim Eintrocknen in einem Uhrglas vier Zonen mit mehr oder weniger dicken Rippen und einem zentralen Fleck von 3 cm Durchmesser. In der dritten Zone

lagen die dicksten Rippen und viele feine Risse parallel dem Uhrglasradius. In der einfach brechenden Grundmasse des zentralen Flecks lagen viele feine Sprünge mit Neigungswinkeln von 90° , in einzelnen Zonen und im zentralen Fleck zahlreiche doppeltbrechende Kristalle und Schaumflocken. Ein Teil der Kristalle entwickelte unter einem Deckglas mit verdünnter Salzsäure Gasblasen. Größere Kristalle in Säulenform (von $0,1 \times 0,03$ mm) mit Auslöschungsrichtungen parallel der Seite oder der Diagonale der Säulenfläche quollen auf und lösten sich ohne Gasentwicklung. Wenige Kristalle blieben unverändert. In Wasser waren die doppeltbrechenden Kristalle nicht löslich. Zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen lagen die kleinen leuchtenden Kristalle auf geraden Linien oder Kreisbogen, also auf Schaumkanten. Die großen doppeltbrechenden Kristalle schienen aus geschlossenen Schaumkammern entstanden zu sein, deren Inhalt orientiert krystallisiert war. Andere Schaumflocken zeigten feine doppeltbrechende Schaumwände mit einfach brechendem Zellinhalt.

Lösung von *Kartoffelstärke* (1,004) im *Uhrglas eingetrocknet* gab ähnliche Lamellen wie Weizenstärke. Drei Zonen von etwa 1 cm Breite umschlossen einen zentralen Fleck von 2,5 cm Durchmesser. Die dicken Rippen von 0,12 mm Dicke und 1 mm Abstand, oder die an ihrer Stelle entstandenen breiten Sprünge lagen besonders an der Außenseite der zweiten und im Innern der dritten Zone. Die Rippen und Sprünge hatten an einzelnen Stellen derselben Zone eine Neigung von 120° , an anderen von 90° , dazwischen von 45° . Später entstanden noch feine Sprünge normal zu den breiten Sprüngen. Die feinen Sprünge trafen auch normal aufeinander. In einzelnen großen, von den breiten Sprüngen begrenzten Stärkebrocken waren konzentrische, ringförmige oder spiralförmige Sprünge sichtbar, ähnlich wie bei den Brocken von Kieselsäure oder Eiweiß (Fig. 95 b, § 70; Fig. 125, § 90) die auch von ausgeschiedenen Lamellen ölartiger Stärkelösung herrühren, deren Oberflächenspannung auf der konkaven Seite größer als auf der konvexen Seite ist. Die Ränder dieser Ringe und Spiralen zeigten aber in den Stärkebrocken keine Doppelbrechung, umgekehrt wie Eiweiß.

Die Brocken der dritten Zone und der zentrale Fleck

waren übersät mit unzähligen doppeltbrechenden Linsen von 0,004—0,04 mm Durchmesser. Ein großer Teil derselben zeigte zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen das dunkle Kreuz der Sphärokristalle; bei Beleuchtung mit konvergierenden Strahlen klarer als bei Beleuchtung mit parallelen Strahlen. Die Quadranten blieben beim Drehen des Objektisches hell, zeigten mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte von λ keine Farben, waren also Sphärokristalle der Klasse II b (§ 42) mit radial angeordneten Röhren oder kegelförmigen Blasen. Ein Teil der Linsen zeigte zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen einen Kranz heller Blasen um einen einfach brechenden Kern. Die Blasen blieben in allen Azimuten hell, bestanden also aus vielen verschieden orientierten, doppeltbrechenden Schaummassen. Andere Linsen enthielten doppeltbrechende Kristalle, die in derselben Linse gleich orientiert waren. Sphärokristalle und doppeltbrechende Linsen waren an einzelnen Stellen der dritten Zone und im zentralen Fleck in einer Grundmasse mit starker negativer Doppelbrechung verteilt, deren optische Achse parallel dem Uhrglasradius lag.

Wurden die Brocken der zweiten Zone auf höchste Dunkelheit gedreht, so traten helle Streifen oder Schaumwände hervor, die unter $\pm 45^\circ$ gegen die Auslöschungsrichtung geneigt waren.

Zwischen den Sphärokristallen der dritten Zone waren mit gekreuzten Nicolschen Prismen feine doppeltbrechende Schaumwände sichtbar, welche geschlossene Schaumkammern mit einfach brechender Masse umhüllten.

Eine andere im Uhrglas eingetrocknete Lösung von Kartoffelstärke zeigte sechs Zonen von 3—5 mm Breite um einen zentralen Fleck mit einzelnen großen und vielen kleinen doppeltbrechenden Kristallen, die sich aus einzelnen oder aneinander hängenden Linsen abgeschieden hatten, und zum großen Teil aus Calciumkarbonat bestanden. In den einzelnen Zonen waren periodisch kleine Sphärokristalle mit dunklem Kreuz verteilt, die von Salzsäure gar nicht oder nur langsam angegriffen wurden. An der Außenseite der drei ersten Zonen liefen dicke Anschwellungen mit stärkerer negativer Doppelbrechung. In der fünften Zone waren die dicken Rippen der früheren Versuche nur angedeutet und traten erst zwischen

gekreuzten Nicolschen Prismen hervor durch Stellen schwächerer und stärkerer, bald positiver, bald negativer Doppelbrechung.

Aus flüssiger Stärkeggallerte konnte man mit der Nadel oder einem Glasstab Fäden ziehen. Zuweilen zeigten auch die auf festen Wänden eingetrockneten Stärkelamellen ein zentrales Loch, wie die auf Quecksilber eingetrockneten Lamellen.

Lösung von *dialysierter Kartoffelstärke* (1,002) gab im Uhrglas eingetrocknet eine trübe Haut mit 20 Zonen, welche durch Sprünge parallel dem Umfang voneinander getrennt waren. In der zweiten und dritten Zone von 25 und 3 mm Breite waren Schraubenwindungen sichtbar, in der 6 bis 10 Zone radiale Sprünge, deren Breite nach der Mitte zunahm, je konzentrierter die eintrocknende Stärkelösung war. Auch die Breite der Sprünge parallel dem Umfang nahm vom Rande nach der Mitte zu. Der äußere Rand der vierten Zone (vom Rande aus gerechnet) war wellenförmig und zeigte stark negative Doppelbrechung mit optischer Achse parallel dem Uhrglasradius. Dieselbe Doppelbrechung war in wechselnder Größe in allen Zonen sichtbar, und nahm im allgemeinen nach der Mitte des Uhrglases zu. Zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ließen die Stärkebrocken in der Lage größter Dunkelheit zwei Systeme heller und dunkler Streifen erkennen, die unter $\pm 45^\circ$ gegen die Auslöschungsrichtung geneigt waren. Die Brocken bestanden aus offenen und geschlossenen Schaumkammern von 0,009 bis 0,012 mm Breite mit feinen doppeltbrechenden Wänden von 0,0006 mm Dicke, deren Längsrichtung parallel der Oberfläche lief, ähnlich wie bei Kieselsäurebrocken (Fig. 95, a, b, § 70). Beim Heben des Objectives scheinen die Schaumwände aus einzelnen Kugeln von 0,0006 mm Durchmesser zu bestehen. Die Schaumwände trafen oft unter Winkeln von 120° zusammen und hatten ein Tetraeder mit Kugelflächen im Kreuzungspunkt der Schaumkanten.

Sphärökrystalle und doppeltbrechende Kristalle fehlten. Ebenso die dicken Rippen, welche bei gewöhnlicher Kartoffelstärke so hervortraten.

Beim Eintrocknen von 2 proz. dialysierter Kartoffelstärkelösung erhielt ich drei Zonen, welche eine Gallertmasse von

4 cm Durchmesser umgaben, deren Oberfläche nicht eben war, und wie ein Japanischer Spiegel wirkte (§ 65). Der Außenrand dieser Zonen zeigte starke negative Doppelbrechung mit optischer Achse parallel dem Uhrglasradius und einen Gangunterschied der interferierenden Strahlen von $-0,2$, $-0,2$ und $-0,4$ Wellenlängen. Bei weiterem Eintrocknen zu einer klaren Stärkelamelle blieb dieser Gangunterschied von $-0,2 \lambda$ in den beiden ersten Zonen bestehen, ging aber in der dritten Zone von $-0,4 \lambda$ auf $-0,2 \lambda$ zurück. Später entstand in der Gallertmasse ein breiter Spalt parallel dem Durchmesser, gegen dessen Rand schmalere Sprünge unter $\pm 45^\circ$ geneigt waren. Auf der einen Seite dieser schmaleren Sprünge zeigte die Stärkelamelle positive, auf der anderen Seite negative Doppelbrechung. Tausende von einzelnen verschieden orientierten doppeltbrechenden Kristallen, aus Linsen von $0,0015$ mm entstanden, lagen in der doppeltbrechenden Grundmasse unregelmäßig verteilt. Einzelne dieser kleinen Linsen schienen ein Kalkspatrhomboeder zu enthalten und lagen auf Kreisbogen von $0,06$ — $0,1$ mm Radius, die unter 90° aufeinander trafen. Sie waren entstanden aus runden Linsen in den Schaumkanten von Schaumwänden, die sich an schon erstarrte Schaumwände angesetzt hatten. An anderen Stellen hatten sich doppeltbrechende Schaummassen beim Eintrocknen in einer doppeltbrechenden Grundmasse periodisch abgeschieden. In konvergenter Beleuchtung traten dieselben stärker hervor zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen als ein Kranz heller Linsen, die um einen dunklen runden Kern gelagert waren, und beim Drehen des Objektisches immer gleich hell blieben, also aus verschieden orientierten doppeltbrechenden Massen (in verschiedenen Schaumkammern) bestanden.

Wurden einzelne Brocken der eingetrockneten Stärkelamelle unter einem Deckglas mit sehr verdünnter Salzsäure in Berührung gebracht, so lösten sich die hellen Kränze und ein Teil der kugelförmigen Kristallmassen unter Gasentwicklung schnell auf, bestanden also wohl aus Calciumkarbonat. Ein anderer Teil, darunter kugelförmige Kristallmassen, die mit Randwinkeln von 120° aneinander hingen, lösten sich sehr langsam ohne Gasentwicklung und bildeten neue Linsen oder neue aneinander hängende kugelförmige Schaumblasen. Die Größe

der negativen Doppelbrechung der Grundmasse sank unter Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf die Hälfte.

Einzelne Teilchen des zentralen Flecks der eingetrockneten Stärkelamelle mit den anhängenden Kristallen wurden in einer reinen Platinöse in eine nicht leuchtende Bunsensche Gasflamme gebracht und mit dem Spektralapparat untersucht. Es war aber nur die Natriumlinie sichtbar, auch nach Befeuchten mit Wasser oder Salzsäure. Möglicherweise enthielten die Kristalle ein Natriumsilikat oder Phosphat (vgl. unten § 118).

Einzelne Zonen der eingetrockneten Lamelle von dialysierter Kartoffelstärke zeigten einen wellenförmigen Rand, entsprechend den Randfalten der auf Quecksilber eingetrockneten Lamellen und negative Doppelbrechung rechts, keine Doppelbrechung links von den Wellenbergen.

Am Rande der beinahe eingetrockneten Stärkegallerte sah man mit gekreuzten Nicolschen Prismen viele feine doppeltbrechende Schaumwände, welche parallel dem Umfang Röhren mit Anschwellungen, Einschnürungen und offene Schaumzellen bildeten.

Dialysierte, in Nickelgefäßen filtrierte und eingedickte Lösung von Kartoffelstärke (1,026) gab beim Eintrocknen in einem großen Uhrglas klare Scheidewände in trüber Flüssigkeit normal zum Rande, mit Neigungswinkeln von 90° — 120° u. a., ähnlich wie 50 proz. Gerbsäurelösung. Bei weiterem Eintrocknen bildete sich eine weißliche Gallerte, die in geraden Linien oder Kreisbogen von 8—10 mm Durchmesser an klare Masse grenzte. Die durch die klaren Scheidewände begrenzten Abteilungen traten ebenfalls in dem von der Gallertoberfläche reflektierten Lichte hervor, welche wie ein Japanischer Spiegel wirkte.

Später traten an Stelle der klaren Scheidewände breite Spalten auf, welche doppeltbrechende klare oder weißliche Brocken begrenzten. Letztere lagen am äußeren Rande des zentralen Flecks von 8 cm Durchmesser und waren von einer klaren, 3 mm breiten Zone mit vielen radialen Spannungen von $1\frac{3}{4}$ mm Abstand umgeben. Die Brocken des zentralen Flecks entwickelten mit verdünnter Salzsäure Gasblasen.

5 proz. Lösung von *löslicher Stärke* im Uhrglas bei 100° eingetrocknet gab eine äußere Zone mit matten Linsen auf klarem

Grunde und daran schloß sich eine zweite Zone mit klaren Linsen auf trübem Grunde. In der Mitte lag ein zentraler Fleck von 4 cm Durchmesser mit 36 dicken radialen Rippen. Die Linsen der beiden äußersten Zonen, die in ähnlicher Größe auch zwischen und auf den Rippen des zentralen Flecks lagen, hatten 0,24—1,20 mm Durchmesser. Im Zentrum war schwache negative Doppelbrechung mit optischer Achse parallel dem Uhrglasradius wahrzunehmen, und eine Kugel von 0,06 mm Durchmesser, die aus kleinen, aneinander gebackenen doppeltbrechenden Schaumblasen bestand; die radialen Rippen verzweigten sich in der Mitte und bildeten Winkel von 90° , 120° , 60° miteinander. Dieselbe Verschiedenheit zeigten die Winkel der feinen Sprünge an dieser Stelle. Die feine Streifung der breiten Zonen parallel dem Umfang fehlte.

Lösliche Stärkelösung vom spez. Gewicht 1,04 hatte nach 16 tägiger Behandlung im Dialysator ein spez. Gewicht von 1,0002. Nach dem Eindicken in einer Nickelpfanne zeigte die klare warme Lösung vom spez. Gewicht 1,016 nach dem Erkalten einen Bodensatz. In einem Uhrglasobjektträger untersucht zeigte der Bodensatz viele doppeltbrechende Kristalle, in den Schaumkanten von Schaumflocken. Einige Kristalle von 0,0015 mm oder kleiner hatten die Form von Kalkspat-rhomboedern. Die klare Stärkelösung zeigte nach dem Eintrocknen in einem Uhrglas Zonen, die nach der Mitte zu durch Sprünge parallel dem Umfang voneinander getrennt waren. Die Mitte enthielt viele durch Sprünge parallel dem Umfang und normal dazu begrenzte doppeltbrechende Schaumbrocken, in denen, sobald sie zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen auf Dunkelheit gedreht wurden, runde weiße doppeltbrechende Massen hervortraten, vom Bau der Sphärokristalle, von 0,1 mm Durchmesser. Dieselben bestanden aus einem Haufen kleiner Zonen zusammengebackener Kugeln von 0,0015 mm, der von zwei Zonen größerer Kugelstücke von 0,008 mm umgeben war (Fig. 130, y). Zwischen den beiden Zonen lag eine einfach brechende Schicht. Die einzelnen glatten Kugeln zeigten zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein dunkles Kreuz oder schwarze Interferenzstreifen parallel dem Radius des Sphärokristalles, welche beim Drehen des Objektisches ihre Lage änderten, und mit einer Gipsplatte von λ keine Färbung zeigten. Es waren also

Sphärokristalle der Klasse II b, § 42 oder Myelinformen. Von Wasser wurden sie nicht verändert. Mit verdünnter Salzsäure unter einem Deckglas zusammengebracht entwickelten diese Sphärokristalle reichlich Gasblasen, deren Volumen durch Absorption bald abnahm, also wohl Kohlensäure war. Mit Rücksicht auf die beobachteten Rhomboeder muß man annehmen, daß die doppeltbrechenden Kristallmassen und Kugeln reichlich Calciumkarbonat enthalten.

Übrigens zeigten die aufquellenden Stärkebrocken viele aneinander hängende geschlossene Schaumzellen von 0,024 mm Durchmesser mit 0,002 mm dicken Wänden, die unter 120° zusammenstießen und wieder viele kleinere Blasen und Schaumzellen enthielten.

Der zentrale Fleck der eingetrockneten Lamelle von dialysierter löslicher Stärke war von einer Reihe Zonen mit radialen Sprüngen, oder mit runden Flecken von 4 mm Durchmesser, oder mit wellenförmigen Rippen und Sprüngen parallel dem Umfang umgeben. Viele von den Sprüngen begrenzte Brocken zeigten im Innern ringförmige oder spiralförmige Sprünge, deren Ränder keine, oder nur sehr schwache negative Doppelbrechung hatten.

Dialysierte und in Nickelgefäßen eingedickte *Lösung von löslicher Stärke* vom spez. Gewicht 1,026 gab beim Eintrocknen in einem Uhrglas (zuletzt bei 100°) klare Scheidewände in trüber Flüssigkeit mit Neigungswinkeln von 90°, 120° u. a., ähnlich wie 50 proz. Gerbsäurelösung. In der Mitte der eingetrockneten Lamelle waren viele doppeltbrechende Kristalle sichtbar, die sich aus Linsen von 0,006 mm oder kleinerem Durchmesser abgeschieden hatten, keine Rhomboeder waren und in jeder einzelnen Linse gleich orientiert lagen. Einzelne Kristalle schienen durch ebene Flächen begrenzt. Manche Linsen zeigten zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen das dunkle Kreuz und mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte von λ keine Farben, aber runde Blasen im Innern. Größere runde Blasen waren außen mit vielen doppeltbrechenden Kristallen und Schaummassen besetzt. Unter einem Deckglas mit verdünnter Salzsäure zusammengebracht lösten sich die doppeltbrechenden Kristalle, entwickelten teilweise Gasblasen, die von der umgebenden Flüssigkeit schnell absorbiert wurden, also wohl aus Kohlensäure bestanden. Vielleicht hatte sich

aus der Stärkelösung Calciumkarbonat in Form von Arragonitkristallen abgeschieden.

Jedenfalls hält auch lösliche Stärke wie gewöhnliche Stärke, im Dialysator die Salze und kristallisierenden Substanzen zurück.

Wie die eben beschriebenen Versuche lehren, sind Calciumkarbonat und andere kristallisierende Salze in Stärkelösungen löslich und werden bei der Dialyse durch Pergamentpapier von der Stärkelösung zurückgehalten. Da diese Salze als doppeltbrechende Kristalle sich aus den Linsen ölartiger Stärkelösung *A* und dem Rest der eintrocknenden Stärkelösung besonders reichlich abscheiden, so nimmt die aufgelöste Salzmenge mit der Konzentration der Stärkelösung zu. Ölartige wasserarme Stärkelösung *A* löst mehr Salz als die wasserreiche Stärkelösung *B*. Bei dem Erstarren der Linsen- und Schaumwände aus ölartiger Stärkelösung scheiden sich die gelösten Salze als doppeltbrechende Kristalle ab, und lassen noch die Form der Kugeln, Blasen- und Schaumwände erkennen, aus denen sie sich abgeschieden haben, mit verschiedener Orientierung in den einzelnen Kugeln oder Schaumkammern, wie bei der Kristallbildung aus wasserhaltigen alkoholischen Salzlösungen (§ 49—56).

Der Salzgehalt der ölartigen Stärkelösung wird deren Oberflächenspannung und damit den Neigungswinkel der Schaumwände und die Form der Schaumkammern beeinflussen. Aber auch salzfreie Stärke, deren eingetrocknete Lamellen mit negativer Doppelbrechung von Salzsäure nicht verändert werden, bildet Schaummassen aus einer wasserarmen ölartigen Stärkelösung *A* und einer wasserreichen Stärkelösung *B* mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze.

Die Doppelbrechung der Stärkegallerte und der eingetrockneten Stärkelamellen wechselt daher mit Anzahl und Spannung der abgeschiedenen Schaumwände aus ölartiger Flüssigkeit *A*, welche sich wieder mit Konzentration und Salzgehalt der Stärkelösung *A*, sowie mit der Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers ändern, und von Anzahl und Lage der zuerst abgeschiedenen unsichtbaren Lamellen ölartiger Stärkelösung abhängen.

e) *Vergleichung der Resultate mit den früheren Arbeiten über Stärke.* Die Schaumstruktur der Stärkekörner ist schon

an den Abbildungen von Naegeli¹⁾ zu erkennen und ausführlich von Bütschli²⁾ nachgewiesen worden, der sie auch in eingetrockneter wässriger Stärkelösung beobachtete.

In den Stärkekörnern sind oft Schichtenbildungen zu erkennen, wie ich sie bei Myelinformen der Ölschäume³⁾ und bei den birnförmigen Gebilden von Kieselsäuregallerte beobachtet habe (§ 29, Fig. 34; § 33, Figg. 39—41).

Nach v. Ebner⁴⁾ wird Stärkekleister durch Druck optisch negativ, wie Glas und Gelatine, mit der optischen Achse parallel der Druckrichtung und eine eingetrocknete Membran von Stärkekleister ist optisch negativ doppeltbrechend, wie Membranen von Gelatine.

Aus 2proz. Lösung von Weizenstärke bildeten sich beim Eindampfen Häute, in welchen Bütschli⁵⁾ Lagen mit negativer Doppelbrechung fand, die oben und unten von Lagen mit positiver Doppelbrechung begleitet waren, mit optischer Achse normal zur Membranfläche. Derselbe beobachtete darin ferner kugelige oder elliptische Körner mit Schichtung parallel und normal zur Oberfläche, die sich unter 90° schneiden (Strukturen Fig. 71, 3. 4. 7.) oder auch unter 120° gegeneinander geneigt erscheinen (Strukturen Fig. 71, 1. 2.). Durch Gefrieren der Stärkelösung erhielt Bütschli Körner, die sich wie negative Sphärokristalle verhielten (Strukturen p. 245), während die natürlichen Stärkekörner positive Sphärokristalle sind.

Die Stärkekörner entstehen meiner Ansicht nach, wie die ähnlichen Körner der Kieselsäurelösung, durch periodische Abscheidung einer ölartigen wasserarmen Stärkelösung *A*. Tröpfchen solcher ölartigen Stärkelösung *A* hat schon Arthur

1) C. Naegeli, Die Stärkekörner, in C. Naegeli u. Cramer, Pflanzenphysiologische Untersuchungen, Heft 2. p. 183. Taf. XVI, Fig. 15. Taf. XVIII, Fig. 32. Taf. XXV, Fig. 17. Zürich 1858.

2) O. Bütschli, Verhandl. d. naturh.-med. Vereins zu Heidelberg 5. p. 94. 1893; p. 212. 1894.

3) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 598, 603, 607—608. Taf. VIII. Figg. 6—11. 1894.

4) V. v. Ebner, Untersuchungen über die Anisotropie organisierter Substanzen p. 26—27. 8°. Leipzig 1882.

5) O. Bütschli, Strukturen p. 240—241. Fig. 71. 1898.

Meyer¹⁾ erhalten beim Erkalten einer 2 proz. sterilisierten Amyloemulsion (d. h. einer in zugeschmolzenen Glasröhren auf 145° erhitzten Stärkelösung).

Die ölartige Stärkelösung bildet Kugeln, Blasen oder zusammenhängende Schaumwände. Die Schaumwände scheiden sich parallel der Oberfläche ab, bilden bald größere, bald kleinere Schaumkammern und bleiben kürzere oder längere Zeit flüssig. Bei langsamem Eintrocknen setzen sie sich an schon fest gewordene Schaumwände mit Neigungswinkeln von 90° an, bei schnellerem Eintrocknen an noch flüssige Schaumwände mit 120°. In letzterem Fall sammeln sich in den Schnittpunkten der Schaumkanten Tetraeder mit Kugelflächen an (Strukturen Fig. 71, 1.). Die verschiedene Neigung der Schaumwände von 120° und 90° entspricht der Neigung der Sprünge von 120° und 90°, welche am Rande der auf Glasflächen eingetrockneten Stärkelamellen vorkommen. (Vgl. Fig. 130, v, w, x.)

Die Doppelbrechung rührt von den Zugkräften der Schaumwände her und kann, wie bei den Sphärokristallen oder Schaummassen von Calciumkarbonat (§ 37) oder Kieselsäure (§ 70), verschiedene Größe haben, sogar bald positiv, bald negativ sein, je nachdem die Schaumwände stärker oder schwächer gedehnt werden beim Aufquellen oder Schrumpfen der Schaumzellen.

Außerdem ziehen die wasserarme und die wasserreiche Stärkelösung sich beim Eintrocknen verschieden zusammen, und erzeugen dadurch Druckkräfte oder Spannungen in den eintrocknenden Massen und damit Doppelbrechung.

Die periodische Bildung der wasserarmen ölartigen Stärkelösung A oder der Schaummassen mit großen und kleinen, sichtbaren oder unsichtbaren Schaumzellen ist eine bei allen anorganischen und organischen Kolloiden auftretende Erscheinung, wie ich oben ausführlich nachgewiesen habe. Dieselbe steht nicht in Widerspruch mit der alten Naegelischen Anschauung²⁾, daß die natürlichen Stärkekörner aus wasser-

1) A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner p. 15. Jena 1895.

2) C. v. Naegeli, Molekülvereinigungen: in Theorie der Gärung p. 122, 123 u. 128. München 1879.

ärmeren und wasserreicheren Schichten bestehen. Auch die Naegelischen Mizellen finden durch die Bildung der Schaumkammern ihre Erklärung, freilich in anderer Weise, als sie von Naegeli aufgefaßt wurden. Daß die natürlichen Stärkekörner alle positive Sphärrokristalle sind, erklärt sich durch die besonderen und ähnlichen Bedingungen bei ihrer Entstehung.

Je nach den in der wässerigen Stärkelösung oder den natürlichen Stärkekörnern enthaltenen chemischen Verbindungen, Stärke, Dextrin etc. und den darin enthaltenen Salzen, auf welche auch die Aschenbestandteile der natürlichen Stärkekörner hinweisen, wird die Zusammensetzung der wasserarmen Stärkelösung *A* und der wasserreichen Stärkelösung *B* wechseln, und damit auch die Löslichkeit der eingetrockneten Lösungen *A* und *B* bei neuer Berührung mit Wasser. Die Salze und kristallisierenden Substanzen sind in der wasserarmen Stärkelösung *A* reichlicher gelöst, als in der wasserreichen Lösung *B*, und die erstarrten Schaumwände der ölartigen Flüssigkeit *A* bilden das Knochengerüst der Stärkekörner. Dann würde durch die Salze, wie bei den Kieselsäurekörnern durch die Alkalien, die Ausscheidung der ölartigen Flüssigkeit *A* begünstigt werden, und es müßten salzreiche Stärkesorten kleinere Stärkekörner geben, wie salzarme. In der Tat enthalten Reis und Weizen mehr Aschenbestandteile und zeigen kleinere Stärkekörner als Kartoffeln. Ob und wie weit ein Gehalt an Cellulose die Bildung und die Eigenschaften der Schaumwände aus wasserarmer ölartiger Stärkelösung *A* beeinflusst, müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

§ 95. *Tragant, Agar, Arabischer Gummi.* *Tragantschleim*, auf Quecksilber eingetrocknet, gibt Lamellen mit weniger Randfalten, als Stärkekleister und zeigt positive Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Oberfläche, entgegengesetzt wie Leim und Stärke. Die Doppelbrechung nimmt von der Mitte nach dem Rande zu und erklärt sich, wie die Randfalten durch den Druck der ölartigen Schaumwände, welche die obere und untere Lamellenfläche gegeneinander ziehen. *Tragantschleim* wird aber, wie von Ebner¹⁾

1) V. v. Ebner, Anisotropie organisierter Substanzen p. 27. 1882.

gezeigt hat, durch Druck positiv doppelbrechend, umgekehrt wie Glas, Leim und Agar.

Gallerte von *Agar*, auch wenn sie durch Einlegen in Alkohol oder Äther ihr Volumen bedeutend verkleinert hat, wird durch Druck negativ doppelbrechend, wie Glas. Lösung von Agar auf Quecksilber eingetrocknet, gibt Lamellen mit Randfalten und negativer Doppelbrechung und optischer Achse normal zum Umfang. Die Doppelbrechung ist am Rande der Lamellen stärker als in der Mitte, und scheint unter sonst gleichen Umständen geringer, als bei Gelatine oder Hausenblase.

Lösung von *Arabischem Gummi* auf Quecksilber eingetrocknet, gibt Lamellen mit Randfalten und Streifen parallel dem Rande.

§ 96. *Resultate.* 1. Jedes organische Kolloid — Leim, Eiweiß, Gerbsäure, Stärke, Tragant, Agar etc. — bildet wie die anorganischen Kolloide — Kieselsäure etc. — mit Wasser eine wasserarme Lösung *A* und eine wasserreiche Lösung *B*, an deren gemeinsamer Grenzfläche eine Oberflächenspannung herrscht.

2. Anorganische und organische Kolloide zeigen dieselben Erscheinungen, und unterscheiden sich nur quantitativ, nicht qualitativ in ihren Eigenschaften voneinander.

3. Die Grenzflächenspannung der wasserarmen Kolloidlösung *A* und der wasserreichen Kolloidlösung *B* wechselt mit dem Wassergehalt der Lösungen und kann bei großem Wassergehalt sehr klein oder Null werden.

Konzentrierte Lösungen von Leim, Eiweiß, Tannin, Stärke haben eine um so größere Grenzflächenspannung gegen andere wasserreiche Lösungen *B* desselben Kolloides, je größer der Wassergehalt der Lösung *B* ist. Dies ist jedoch nur innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen gültig.

4. Unter dem Einfluß dieser Grenzflächenspannung bildet die ölartige wasserarme Lösung *A* in der wasserreichen Lösung *B* desselben Kolloides Kugeln, hohle Blasen, oder aneinanderhängende Schaumwände und Schaumkammern, die groß oder klein, sichtbar oder unsichtbar sein können.

5. Die wasserarme Lösung *A* hat eine größere Viskosität, als die wasserreiche Lösung *B*.

6. Die wässerigen Lösungen der organischen Kolloide sind scheinbare oder falsche Lösungen (Pseudolösungen), indem kleine Teilchen — Kugeln, Blasen oder Schaumflocken aus öltartiger wasserarmer Lösung *A* — in der wasserreichen Lösung *B* schweben.

Die schwebenden Teilchen können kleiner als eine halbe Lichtwelle und unsichtbar sein.

7. Die wässerigen Lösungen der organischen Kolloide reflektieren in ihrem Innern diffuses Licht, das normal zu den beleuchtenden Strahlen linear polarisiert ist, mit Polarisations-ebene parallel der Reflexionsebene, entsprechend einem Polarisationswinkel von 45° .

8. Aus den klaren Lösungen von Leim, Eiweiß, Stärke setzen sich nach längerer Zeit Schaumflocken oder Tropfen am Boden ab.

9. Die wässerigen Lösungen der organischen Kolloide gerinnen zu einer flüssigen Gallerte, wenn die flüssigen Lamellen der öltartigen wasserarmen Kolloidlösung zu flüssigen Schaumwänden zusammenfließen. Eine feste oder steife Gallerte entsteht, wenn die flüssigen Schaumwände später erstarren. Gallertbrocken von Leim, Eiweiß, Tannin, Stärke fließen nicht zusammen, sobald die Schaumwände der Gallerte erstarrt sind.

10. Aus einer flüssigen Gallerte von Leim, Eiweiß, Gerbsäure, Stärke lassen sich mit einem Glasstab oder einer Nadel Fäden ziehen, indem die öltartigen klebrigen Schaumwände aus wasserarmer Kolloidlösung *A* langgezogen werden, an denen die wasserreichere Kolloidlösung *B* haftet.

11. Beim Eintrocknen der wässerigen Lösungen von Leim, Eiweiß, Tannin, Stärke scheidet sich die wasserarme öltartige Flüssigkeit in Zwischenräumen oder periodisch ab, indem sich periodisch übersättigte Kolloidlösung bildet. Es entstehen Zonen parallel dem Umfang, welche bald mehr, bald weniger öltartige wasserarme Kolloidlösung enthalten in Form von Kugeln, Blasen oder aneinanderhängenden Schaumkammern, deren Größe periodisch wechselt.

12. Schon vorhandene unsichtbare Wände von öltartiger Kolloidlösung *A* bewirken durch Kontakt die Ausscheidung neuer öltartiger Flüssigkeit *A* aus übersättigter Lösung des Kolloids, und werden dadurch dicker oder sichtbar.

13. Lösungen von Leim, Eiweiß, Gerbsäure und Stärke werden beim Eintrocknen milchig oder trübe durch die abgetrennten Kugeln, Blasen und Schaumwände aus öltartiger Flüssigkeit *A* von größerer Lichtbrechung als die wasserreiche Lösung *B*.

14. Öltartige wasserarme Lösung *A* von Hühnereiweiß oder Blutserum gibt bei Wasserzusatz die absorbierte Luft ab, ähnlich wie Kieselsäure, aber in geringerem Grade. Zuweilen kann man bei Leimlösung eine ähnliche Abscheidung von Luft beobachten. An der Grenze der öltartigen wasserarmen und der wasserreichen Kolloidlösung scheidet sich die absorbierte Luft in Blasen ab, wie an der Grenze heterogener Flüssigkeiten.

15. Beim Eintrocknen ziehen sich die wasserarme und die wasserreiche Kolloidlösung verschieden stark zusammen. Die Oberfläche der Gallerte oder der eingetrockneten Kolloidmasse erscheint im reflektierten Licht niemals eben und wirkt wie ein Japanischer magischer Spiegel. Leim, Eiweiß, Gerbsäure, Stärke zeigen eine gewellte Oberfläche.

16. Trocknen die Lösungen von β -Leim, Eiweiß, Tannin, Stärke auf Glasflächen ein, so entstehen an den Grenzflächen der beiden Lösungen *A* und *B* Sprünge oder feine Risse. Durch diese Sprünge oder Risse kann die Lage der sonst unsichtbaren Wände von öltartiger wasserarmer Kolloidlösung sichtbar werden. Die Sprünge sind um so breiter, je mehr Wasser verdampft. Die zuerst entstandenen Sprünge sind breit, die zuletzt entstandenen schmal, an derselben Stelle der eingetrockneten Kolloidmasse.

17. Die Sprünge und Risse treffen mit anderen Sprüngen unter 120° , 90° oder anderen Winkeln zusammen, je nachdem die öltartigen Wände, welche die Sprungbildung eingeleitet haben, sich an gleichartige flüssige Wände oder an feste schon erstarrte Wände oder an flüssige Wände mit anderem Wassergehalt und anderer Grenzflächenspannung angesetzt haben. Je nach der Geschwindigkeit, mit der das Wasser verdampft, können die Neigungswinkel der öltartigen Lamellen oder Sprünge an denselben Kolloidtropfen 120° oder 90° betragen.

18. Häufig erstarrt am Rande die Kolloidlösung zuerst. Die Lamellen von öltartiger Lösung *A* bilden sich in gleichen

Abständen normal zum Rande. Die Sprünge sind radial, normal zum Rande.

Oder die öltartige Flüssigkeit scheidet sich periodisch in Schichten parallel dem Rande ab. Die Sprünge laufen parallel dem Rande.

Beide Systeme Lamellen oder Sprünge können gleichzeitig auftreten und sich unter rechten Winkeln schneiden.

Beim Eintrocknen in einem Uhrglas, oder in einzelnen Tropfen auf einem Objektträger, zeigen Leim, Eiweiß, Tannin, Stärke oft gleichzeitig radiale und kreisförmige konzentrische Sprünge, die sich normal schneiden.

19. In den durch die (später entstehenden) Sprünge begrenzten flüssigen Kolloidmassen scheidet sich bei weiterem Eintrocknen neue öltartige wasserarme Kolloidlösung *A* in Lamellen parallel dem Umfang aus, periodisch in konzentrischen Kreisen oder kontinuierlich in Spiralwindungen. Die Lamelle von öltartiger Flüssigkeit *A* wird auf der Seite konkav, wo die größere Oberflächenspannung herrscht, wo sie an wasserreichere Kolloidlösung *B* grenzt. An der Stelle dieser öltartigen Lamellen entstehen wieder Sprünge.

Dadurch finden die ringförmigen und spiralförmigen Sprünge ihre Erklärung, welche Eiweiß, Tannin und Stärkelösungen beim Eintrocknen in einem Uhrglas oder auf einem Objektträger um den Kern der Brocken bilden, die von breiten Sprüngen oder Rissen und rechtwinkligen Ecken begrenzt sind, ähnlich wie bei Kieselsäure.

20. Oft treten beim Senken oder Heben des Mikroskopes die Grenzen von wasserarmer und wasserreicher Kolloidlösung von verschiedener Lichtbrechung deutlicher hervor und lassen damit die Lage und die Neigungswinkel der öltartigen Schaumwände erkennen.

21. Dadurch lassen sich schon vor der Bildung der ringförmigen Sprünge im gehobenen Mikroskop um den Kern der Brocken die ringförmigen Schichten von öltartiger Kolloidlösung *A* erkennen bei Eiweiß, Stärke und Tannin. Bei Tannin bleiben die Sprünge gewöhnlich aus.

22. Lösungen von α -Leim, Hausenblase, Agar, Hühner-eiweiß, Blutserum, Gerbsäure, Stärke geben auf Quecksilber eingetrocknet Lamellen mit Randfalten und negativer Doppel-

brechung, deren Größe von der Mitte nach dem Rande zunimmt, mit optischer Achse normal zum Rande. Falten, Doppelbrechung und Lage der optischen Achse erklären sich durch die im Innern der Flüssigkeit beim Eintrocknen abgetrennten Schaumwände von wasserarmer ölartiger Kolloidlösung.

β -Leimlösung, auf Quecksilber eingetrocknet, gibt Lamellen ohne Randfalten und ohne Doppelbrechung, da sich nur wenig Schaumwände von wasserarmer ölartiger Leimlösung abscheiden.

23. Die Doppelbrechung zeigt sich auch in der Nähe von Luftblasen und Sprüngen oder in der Nähe der unter Nr. 20 und 21 beschriebenen geraden, ringförmigen oder spiralförmigen Lamellen, und den von ihnen eingeschlossenen Kernen, ehe die Sprünge sich ausbilden, bei Eiweiß, Tannin und Stärke.

24. Die dünnen, oft unsichtbaren Schaumwände werden beim Abheben der erstarrten Lamellen dadurch sichtbar, daß das Quecksilber an ihnen weit stärker haftet, als an den anderen Teilen der Lamellen.

25. Auf dem Boden der Tropfen von Leim, Eiweiß, Tannin und Stärkelösung sieht man schon während des Eintrocknens auf Quecksilber wellenförmige oder schraubenförmige Schlieren oder Röhren auftreten, parallel dem Tropfenradius, von ähnlicher Form, wie die Wände der offenen gewundenen Schaumzellen von Kieselsäure.

26. Die auf Quecksilber eingetrockneten Lamellen von Leim, Eiweiß, Tannin, Stärke zeigen parallel dem Umfang Zonen verschiedener Beschaffenheit, in denen Kugeln, hohle Blasen oder Linsen und Schaumflocken, wellenförmig oder schraubenförmig gewundene, zylindrische oder kegelförmige Röhren in verschiedener Menge verteilt sind, da sich die ölartige wasserarme Kolloidlösung periodisch abscheidet. Häufig wechseln klare und trübe Zonen, indem in letzteren kleine Teilchen anderer Lichtbrechung von ölartiger wasserarmer Kolloidlösung *A* reichlicher verteilt sind, als in ersteren.

27. In der ölartigen wasserarmen Lösung *A* von Leim, Eiweiß, Gerbsäure, Stärke sind kristallisierende Substanzen und anorganische Salze reichlicher gelöst, als in der wasserreichen Lösung *B*. Bei dem Eintrocknen scheiden sich diese

fremden Substanzen oft in einfach- oder doppeltbrechenden Kristallen ab, oder begünstigen die Kristallisation des Kolloids selbst.

28. Sehr dünne unsichtbare Schaumwände in Leim, Eiweiß, Tannin, Stärke werden zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen sichtbar durch die in den Schaumkanten hängenden Quecksilbertröpfchen oder Luftbläschen, welche elliptisch polarisiertes Licht reflektieren oder durch die doppeltbrechenden Kristalle, welche sich aus den Linsen von öltartiger wasserarmer Kolloidlösung abgeschieden haben.

29. Bei Lamellen aus Hühnereiweiß, auf Glasplatten eingetrocknet, waren nach $1\frac{1}{2}$ Jahren die in zwei Zonen abgeschiedenen öltartigen Linsen in schön ausgebildete einfach brechende Oktaeder, Würfel und Granatoeder umgewandelt.

Aus den öltartigen Linsen der auf Quecksilber eingetrockneten Lamellen entstanden doppeltbrechende Rhomboeder bei α -Eiweiß, Oktaeder und Würfel bei β -Eiweiß.

In Lamellen aus eintrocknender Stärkelösung scheiden sich runde Linsen mit Kalkspatrhomboedern und anderen doppeltbrechenden Kristallen aus, die teils in Salzsäure, teils in Wasser löslich waren.

30. Wie Kieselsäurelösungen beim Eintrocknen Kieselsäurekörner bilden (welche den natürlichen Stärkekörnern oder den Myelinformen ähnlich sind, aus doppeltbrechenden Schaummassen bestehen und zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein dunkles Kreuz und positive oder negative Doppelbrechung zeigen), so können auch Leim, Eiweiß, Tannin und Stärke Sphärokristalle mit positiver oder negativer Doppelbrechung bilden, welche den natürlichen Stärkekörnern ähnlich sind. Diese Bildungen sind bei Leim selten, bei Stärke am häufigsten. Bei Eiweiß und Tannin zeigt oft der äußere Rand der Kerne inmitten der von Sprüngen begrenzten Brocken das dunkle Kreuz der Sphärokristalle und positive oder negative Doppelbrechung mit optischer Achse parallel dem Radius. Diese Kerne sind also auch Sphärokristalle, von viel größeren Dimensionen (1 mm oder mehr), aber mit viel geringerer Doppelbrechung als die natürlichen Stärkekörner.

31. Die Brocken eingetrockneter Stärkelösung zeigen wie bei Kieselsäure auf den Bruchflächen große offene oder geschlossene Schaumkammern von periodisch wechselnder Größe

oder gewundene Röhren mit doppeltbrechenden Wänden, die parallel oder normal zur Oberfläche verlaufen. Bei Eiweiß sind unter günstigen Umständen kleinere Schaumzellen mit denselben Formen zu erkennen. Bei Tannin und Leim fehlen sie scheinbar, weil sie zu klein und dadurch unsichtbar sind.

Je nach der Konzentration der Kolloidlösung und der Geschwindigkeit, mit der das Wasser verdampft, wechseln Anzahl und Form der Schaumwände, in denen die wasserarme Kolloidlösung sich ausscheidet, und damit die Größe (und der Sinn) der Doppelbrechung, welche die erstarrenden und erstarrten Schaummassen zeigen.

32. Aus Lösungen von Tannin oder Stärke können sich Kristallbüschel bilden mit geraden, gekrümmten oder wellenförmigen Kristallnadeln, die radial um eine kleine Kernblase angeordnet sind, kugelförmige Anschwellungen und abgerundete Enden haben, und doppeltbrechende Massen enthalten, mit optischer Achse parallel dem Radius.

33. Doppeltbrechende Schaumbrocken von Stärke, zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen auf möglichste Dunkelheit eingestellt, zeigen zwei Systeme heller Streifen in den Azimuten $+45^{\circ}$ und -45° .

34. Tragantschleim auf Quecksilber eingetrocknet gibt Lamellen mit Randfalten, positiver Doppelbrechung und optischer Achse normal zur Oberfläche, entgegengesetzt wie Leim und Stärke.

Heidelberg, den 6. Dezember 1902.

(Eingegangen 9. Dezember 1902.)

2. *Über die Emanation des Phosphors;* *von G. C. Schmidt.*

§ 1. *Einleitung.* In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung¹⁾ habe ich auf Grund einer Reihe von Versuchen den Schluß gezogen, daß die durch die Oxydation des Phosphors in der Luft hervorgerufene Leitfähigkeit eine nur scheinbare ist, welche von der Konvektion der Elektrizität durch die festen, nebelförmigen Oxydationsprodukte herrührt und daß es daher nicht nötig ist, behufs Erklärung dieser Erscheinung die Elektronentheorie heranzuziehen.

Da ich glaubte, daß infolge dieses Ergebnisses dies Gebiet kein Interesse mehr beanspruchen würde, so habe ich von einer ausführlichen Beschreibung meiner Versuche und Beobachtungen abgesehen.

Inzwischen ist Hr. Harms²⁾ auf Grund einer Reihe von Versuchen zu einem dem obigen entgegengesetzten Resultat gelangt, nämlich daß die durch Phosphor erzeugte Leitfähigkeit der der Flammengase ähnlich ist. Dieser Schluß deckt sich im wesentlichen mit dem aller anderen Forscher auf diesem Gebiet, z. B. Barus, Elster und Geitel u. a. Die Herren Elster und Geitel betonen ausdrücklich in einer Fußnote zu dem Harmsschen Aufsätze, daß sie schon im Jahre 1890³⁾ einen Versuch beschrieben haben, der nach modernen Anschauungen die Anwesenheit von Ionen beweist.

Ich habe hieraufhin meine Versuche wieder aufgenommen, auf das sorgfältigste wiederholt und erweitert. Auf Grund derselben bin ich wieder zu dem Schluß gekommen, daß die Entstehung von Ionen bei der langsamen Oxydation des Phosphors nicht erwiesen ist, daß vielmehr alle die Leitfähigkeit der Luft betreffenden Erscheinungen sich zwanglos durch die Konvektion der Elektrizität durch die festen, leitenden Oxydationsprodukte des Phosphors erklären lassen.

1) G. C. Schmidt, *Physik. Zeitschr.* **3.** p. 475. 1902.

2) F. Harms, *Physik. Zeitschr.* **4.** p. 111. 1903.

3) J. Elster u. H. Geitel, *Wied. Ann.* **39.** p. 326. 1890.

§ 2. *Die Erscheinung.* Die Tatsache, daß Phosphor die Luft leitend macht, ist zuerst von Matteucci entdeckt worden. Daß diese Erscheinung nur dann stattfindet, wenn der Phosphor sich oxydiert, geht aus einer Reihe von übereinstimmenden Versuchen hervor, sodaß hierüber völlige Klarheit herrscht. Ebenso sind alle, welche sich mit diesem Gebiete beschäftigt haben, darüber einig, daß positive und negative Ladungen gleicher Größe in gleichen Zeiten entweichen.

Mit einem Braunschen Elektrometer wurde eine kleine, eiserne Schale, auf der sich ein erbsengroßes Stück Phosphor befand, wohlisoliert verbunden. Nach dem Laden schwand die Elektrizität in kurzer Zeit, und zwar, soweit sich aus den Beobachtungen sichere Schlüsse ziehen lassen, die positive und negative Elektrizität gleich schnell. Gleichzeitig bildet sich ein schwacher Nebel von festen Oxydationsprodukten des Phosphors aus. Während alle Forscher, mit Ausnahme der Herren Elster und Geitel — auf deren Arbeit ich später zurückkommen werde — denselben nicht beachtet haben, glaube ich, daß er die Ursache der entladenden Wirkung ist.

Es fragt sich zunächst, verhält sich jeder Nebel wie der Phosphornebel?

Um dies zu prüfen, wurde die Schale gelinde erwärmt, das Elektrometer geladen und nun ein Salmiakkristall darauf geworfen, oder es wurde, während Salmiak sich darauf befand, das Elektrometer geladen. Von der erwärmten Fläche stieg ein Nebel empor. Die Entladungsgeschwindigkeit betrug ohne NH_4Cl ungefähr 100 Volt pro 2 Min., mit NH_4Cl , 100, 110, 130, 100, war also ungefähr ebenso groß mit NH_4Cl wie ohne, während bei Anwesenheit von Phosphor das Elektrometer in $\frac{1}{2}$ Min. um 3000 Volt sank. Ganz ähnlich wie Salmiak verhalten sich organische Körper, wie Benzoesäure, Naphthalin u. a., die durch die Wärme der Schale ebenfalls zur Verdampfung gebracht werden und dabei starke Nebel bilden.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß Phosphor bei der Oxydation sich anders verhält als Salmiak und andere nebelbildende Substanzen bei der Verdampfung. Es fragt sich, wie ist dies zu erklären? Daß bei der Verdampfung der erwärmten Substanzen keine Elektrizität mitgeführt wird, steht in Einklang mit den Versuchen über die Fortführung der Elek-

trizität durch verdampfende Flüssigkeiten, z. B. Wasser, das höchstens nur spurenweise hierbei Elektrizität mit sich führt. Dies gibt die Erklärung dafür, daß Salmiak, Benzoessäure, Naphthalin etc. beim Verdampfen ebenfalls keine oder nur sehr geringe Elektrizitätsmengen mitreißen.

§ 3. *Verhalten des Nebels im elektrischen Kraftfeld.* Um das Verhalten des Nebels im Kraftfeld zu untersuchen, wurde folgendes Verfahren benutzt: Eine Flasche von 30 cm Höhe und 20 cm Durchmesser wurde oben durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Durch die zwei Durchbohrungen führten zwei durch Glas und Siegellack wohlisolierte Eisenstäbe *B* und *C*, an denen unten kleine Eisenteller von 3 cm Durchmesser angelötet waren. Durch die dritte ging ein dauernd mit der Erde verbundener Draht *D*. Die Flasche wurde nun zunächst mit einer konzentrierten Phosphorsäurelösung ausgespült, die durch *D* mit der Erde verbunden wurde. Es wurde nun *C* mit dem positiven bez. negativen Pol einer vielpaarigen Batterie verbunden, während *B* mit einem empfindlichen Quadrantelektrometer kommuniziert. Dieses ist, während die oben genannte Verbindung hergestellt wird, zur Erde abgeleitet. Hebt man nun, nachdem *C* durch die Säule auf konstantes Potential geladen ist, die Erdleitung des Elektrometers auf, so mißt der Ausschlag des letzteren das Quantum Elektrizität, das in einem gegebenen Zeitintervall die Luftschicht zwischen *C* und *B* durchströmt. Dem Vorschlage des Hrn. Harms entsprechend wurden der mit dem Elektrometer verbundene Eisenstab *B* und der zur Batterie führende Stab *C* in zur Erde abgeleitete Metallrohre isoliert eingekittet, eine Vorsichtsmaßregel, welche kaum nötig war, da bei meinen früheren Versuchen der ganze Gummistopfen mit zur Erde abgeleitetem Stanniol bewickelt war.

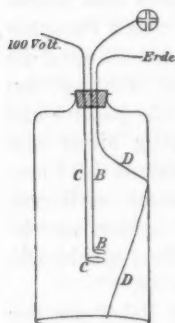


Fig. 1.

Ich bemerke noch, daß alle Versuche, die im folgenden mitgeteilt werden sollen, in Glasflaschen von anderen Dimensionen, ferner in Glasgefäßen, die mit Stanniol, in dem sich zwei kleine gegenüberstehende Fenster befanden, belegt waren,

und schließlich noch in dem von Elster und Geitel¹⁾ beschriebenen Apparat wiederholt wurden.

Bei den Versuchen in feuchter Luft beschlugen sich die Glasstäbe, in denen sich die zum Elektrometer und zur Batterie führenden Drähte *B* und *C* befanden, schnell mit gut leitender Phosphorsäure, wodurch die ganze Elektrizität zur Erde abfloß und das Elektrometer nicht mehr geladen werden konnte. Um die Glasstäbe möglichst hiervor zu schützen, war um sie noch ein weiteres Glasrohr derart oben am Stopfen oder an dem oben beschriebenen Metallrohr befestigt, daß es nirgends *B* und *C* berührte.

Auf die untere Schale *C* wurde ein auf einer Seite zugeschmolzenes Gläschen von ca. 5 mm Länge und 1 mm Durchmesser mit Phosphor gelegt; bei anderen Versuchen befand sich auf der unteren Schale ein erbsengroßes Stück Phosphor. Solange die Platte nicht geladen war, stieg ein Nebel von dem Phosphor in die Höhe, senkte sich gewöhnlich, bevor die obere Platte erreicht war, und fiel zu Boden oder schlug sich an die Wand nieder. Sobald nun eine elektromotorische Kraft angelegt wurde, sah man ganz deutlich, wie dieser Nebel sich gerade aufrichtete und an der oberen Platte endigte. Zu gleicher Zeit wurden auch von der oberen Platte Teilchen nach der unteren geschleudert. Sobald die Leitung zu *C* unterbrochen wurde, senkte sich der Nebel wieder, um bei plötzlich angelegter elektromotorischer Kraft wie eine vulkanische Eruption emporgeschleudert zu werden.

Es wurde nun die elektromotorische Kraft langsam herabgesetzt, um eine Grenze zu finden, bei der noch eine Einwirkung sichtbar war. Bei einer Entfernung der Platten von 15 mm war bei 60 Volt deutlich ein Emporschleudern zu erkennen, ebenso bei 40, 30 und 20 Volt. Häufig habe ich bei 10 Volt noch eine Einwirkung sehen können. Sind die Platten sehr weit voneinander entfernt, so wird eventuell der Nebelstreif nach der zur Erde abgeleiteten Wand gedrängt, eine Einwirkung ist aber immer zu erkennen.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß der Nebel im elektrostatischen Feld stets in Richtung bez. entgegengesetzt der

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 44. p. 725. 1891.

Richtung der Kraftlinien sich bewegt; mag er ursprünglich direkt zu Boden fallen, sobald eine genügende elektromotorische Kraft angelegt wird, wandert er von der unteren zur oberen Platte, gleichgültig, ob die untere Platte + oder — geladen ist.

Es gilt jetzt somit zwei Tatsachen zu erklären:

1. Durch die Phosphoroxydation wird Luft ein Leiter.
2. Der Phosphornebel bewegt sich in Richtung der Kraftlinien.

In meiner vorigen Abhandlung erklärte ich diese beiden Tatsachen folgendermaßen. Bei der langsamen Oxydation entstehen *leitende* feste Teilchen, welche sich an der unteren Platte laden, und dann entsprechend den bekannten Gesetzen in Richtung der Kraftlinien emporgeschleudert werden und das mit der oberen Platte verbundene Elektrometer laden.

Auch mit Hülfe der Elektronentheorie lassen sich beide Tatsachen erklären. Nach derselben müßten die Elektronen sich an die Nebelteilchen anlagern, eine Annahme, welche Hr. Harms auch ausspricht. Daß die festen Teilchen dann in Richtung bez. entgegengesetzt der Richtung der Kraftlinien sich bewegen, liegt auf der Hand.

Auf Grund der Elektronentheorie liegen jetzt drei Möglichkeiten vor, um die oben beschriebenen Tatsachen zu erklären: I. nur die negativen Elektronen lagern sich an den Nebel an, oder II. nur die positiven, oder III. positive und negative.

Im ersten Fall würde, falls der Phosphor sich auf der unteren Platte befindet und dieselbe negativ geladen ist, der Nebel direkt emporgeschleudert werden. Wenn die untere Platte + ist, so würde der Nebel an der unteren Platte seine negative Elektrizität abgeben, sich dort positiv laden und nun emporgeschleudert werden. Im zweiten Fall liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt und der dritte Fall wäre eine Kombination beider.

Um diese drei Annahmen zu prüfen, wurde ein kleines, *isoliertes* Phosphorstückchen in wechselnder Entfernung von der unteren Platte seitwärts und unterhalb derselben gelegt; es stieg ein Nebelstreifen senkrecht in die Höhe. Die Entfernung der beiden Platten variierte zwischen 3—12 cm. Enthielt der Phosphornebel entsprechend der ersten Annahme nur — Elek-

trizität, so war zu erwarten, daß er von der unteren Platte angezogen würde, falls dieselbe + geladen war, und abgestoßen, falls –; der Nebel mußte sich dann nach der oberen Platte bewegen. Im Fall II war das entgegengesetzte Verhalten, im Fall III eine Teilung des Nebels zu erwarten.

Der Versuch ergab unzweideutig: *Der Nebel wird stets von der dem Phosphor zunächstgelegenen Platte, gleichgültig ob sie positiv oder negativ geladen ist, angezogen*; niemals habe ich auch nur eine Spur einer Teilung beobachten können. Damit ist aber bewiesen, daß die Nebelteilchen des Phosphors von vornherein keine Elektrizität enthalten, sondern nur durch Influenz angezogen werden, genau so wie Papierschnitzel von einer geriebenen Glasstange; durch Berührung an der unteren Platte laden sich die Teilchen und werden schließlich zur oberen emporgeschleudert. Die Elektronentheorie ist mit diesen einfachen Versuchen völlig unvereinbar.

Da dieses Experiment entscheidend ist, so beschreibe ich einen Versuch etwas genauer. Angewandt wurde teils ein Gläschen mit Phosphor, teils ein erbsengroßes Stück Phosphor.

Um den Nebel deutlich verfolgen zu können, wurden die Versuche meistens in Flaschen ausgeführt, deren Wandungen weder mit Stanniol belegt, noch mit einer Salzlösung ausgespült waren. Von dem Phosphor stieg ein feiner Nebelfaden senkrecht in die Höhe und endete oben in der Flasche. Als die Entfernung des Phosphors von der unteren Platte 15 mm betrug, war bei 80 Volt Potentialdifferenz zwischen der oberen und unteren Platte deutlich eine Ablenkung erkennbar, bei 160 Volt wurde der Nebelstreif umgebogen und fiel auf die untere Platte, wie ein Springbrunnen (Nr. II in der Fig. 2, Nr. I bedeutet die Lage des Streifens ohne elektromotorische Kraft); bei

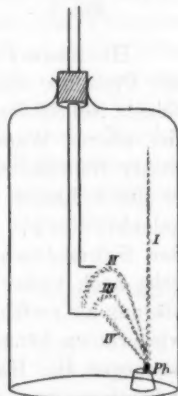


Fig. 2.

230 Volt senkte er sich tiefer, um bei bedeutend höheren Spannungen sich geradlinig nach der unteren Platte zu bewegen (IV).

Daß es sich hier nur um eine Influenzwirkung handelt, kann man noch überzeugender folgendermaßen beweisen:

Der Stopfen wurde noch einmal durchbohrt und zwischen die Teller *BC* ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr *KL*, so wie es die Fig. 3 zeigt, eingeführt. Bei *K* wurde ein kleines Phosphorstückchen in das Rohr gelegt, von dem ein Nebel seitwärts sich bewegte. Befand sich nun der Phosphor näher der unteren Platte, so wurde er nach unten gebogen bei Anlegung einer elektromotorischen Kraft; zog man das Glasrohr in die Höhe, so stieg er zur oberen Platte, um beim Senken wieder zur unteren zurückzukehren etc.

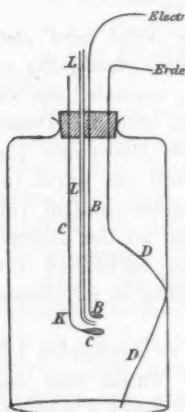


Fig. 3.

Alle diese Versuche gelingen in gewöhnlicher Luft ebensogut wie in sehr feuchter; auf das Verhalten von absolut trockener Luft komme ich später zurück.

Bemerkt sei noch, daß der Nebel sich manchmal, wenn er von der unteren Platte emporgeschleudert wird, um den Rand der oberen umlegt; offenbar hat er dann seine ganze Elektrizität an der unteren Seite der oberen Platte nicht abgegeben.

Hr. Harms beschreibt einen ähnlichen Versuch: „Während der Phosphor sich unter der Glasglocke befand, sah man einen feinen Nebelfaden senkrecht in die Höhe steigen, bis er an der oberen Wand der Glasglocke verschwand. Befand sich dieser Nebelfaden in unmittelbarer Nähe der Kugel, so wurde er durch Laden oder Entladen der Kugel nicht sichtbar abgelenkt; Diese Beobachtungen sind wohl schwer mit der Schmidtschen Theorie in Einklang zu bringen“. Ich gehe noch weiter als Hr. Harms: Ich würde sofort meine Erklärung als verfehlt zurückziehen, wenn ich diesen Versuch hätte wiederholen können. Es ist natürlich nicht leicht anzugeben, weswegen Hr. Harms zu einem so anderen Resultat wie ich gekommen ist, da ich bei 80 Volt — höhere Spannungen hat Hr. Harms nie angewandt — stets eine Einwirkung beobachtet habe, außer wenn das Phosphorstückchen sich weit von der unteren Platte befand. Bei Anwendung von höheren Spannungen wird er sicherlich ähnliche Ablenkungen wie die in Fig. 2 dargestellten erhalten.

Trotzdem nach meiner Meinung durch diese Versuche die ganze Streitfrage über die durch den Phosphor der Luft erteilte Leitfähigkeit entschieden ist, habe ich noch durch andere Versuche meine Erklärung zu stützen gesucht.

§ 4. *Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Ausschlag bez. Stromstärke.* Bekanntlich nimmt bei durch Röntgen- oder Uranstrahlen ionisierter Luft die Stromstärke mit wachsender elektromotorischer Kraft anfangs rasch zu, um bei ungefähr 80—100 Volt einen konstanten Wert anzunehmen. Steigert man die elektromotorische Kraft, so bleibt die Stromstärke dieselbe; es ist der sogenannte „Sättigungsstrom“ erreicht. Ganz anders verhält sich die durch Phosphor leitend gemachte Luft. Auf die Schale C (Fig. 1) wurde ein kleines Stückchen Phosphor bez. ein Phosphorgläschen gelegt und auf- und absteigend die elektromotorische Kraft und der dazu gehörige Strom bestimmt.

Die Versuche wurden zuerst in einer kleinen Flasche (Durchmesser 20 cm, Höhe 30 cm) angestellt und zwar wurde das Phosphorgläschen zuerst am Rande der unteren Platte befestigt, sodaß die Entfernung zwischen Wand und Phosphor geringer war, als die zwischen oberer Platte und Phosphor. Bei Anlegung einer elektromotorischen Kraft ging der Nebel zur Wand, die zur Erde abgeleitet war. Die Elektrometerausschläge waren jetzt klein. Als Bogenlicht durch die Flasche geschickt wurde, war deutlich zu erkennen, wie einzelne Teilchen sich aus dem Nebel loslösten und zur oberen Platte wanderten. In der folgenden Tabelle ist die Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Ausschlag in 1 Min. angegeben.

Tabelle I.

E.M.K.	Untere Platte:		E.M.K.	Untere Platte:	
	+	—		+	—
0 Volt	0	0	800 Volt	170	183
40	10	12	1000	188	227
80	25	30	1200	226	245
200	41	38	1400	280	302
400	95	111	1600	305	380
600	119	131			

Das Gläschen wurde jetzt in die Mitte der Platte C gerückt, sodaß der Nebelstreif die obere Platte treffen mußte.

Tabelle II.

E.M.K.	Ausschlag
40 Volt	41
80	64
100	73
200	145
300	162
400	264
500	330

(Empfindlichkeit des Elektrometers 2 Volt = 133 Skt.)

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, daß der Ausschlag klein ist, wenn der Nebelstreif die Wand trifft, groß wenn er die obere Platte trifft.

In der folgenden Beobachtungsreihe ging der Nebel zur oberen Platte.

Tabelle III.

Empfindlichkeit des Elektrometers 2 Volt = 31 Skt.

Dicker Nebelstreif		Dünnere Nebelstreif	
E.M.K.	Ausschlag in $\frac{1}{2}$ Min.	E.M.K.	Ausschlag in 1 Min.
100 Volt	29	100 Volt	6
240	41	200	15
480	106	400	14
700	131	1000	48
1000	196	1500	66
1400	281	2000	83
1800	353	1800	87
2000	410	1500	59
1600	311	1000	40
1000	215	500	29
500	110		

Ganz dicker Nebelstreif, der gegen die Wand ging.

E.M.K.	Ausschlag in 1 Min.
520 Volt	9
1680	68

Aus diesen Beobachtungsreihen, die ich beliebig vermehren könnte, geht deutlich hervor, daß die Ausschläge klein sind, wenn der Nebelstreif die Wand trifft, stark zunehmen, wenn er zur oberen Platte geht. Die Ausschläge sind viel größer,

wenn die Rauchsäule dick ist, als wenn sie nur einen feinen Streifen bildet.

Noch überzeugender ist die folgende Beobachtungsreihe, die durch einen Zufall erhalten wurde.

Tabelle IV.

E.M.K.	Ausschlag
560 Volt	85 Streifen geht zur oberen Platte
1120	121 " " " " "
1680	178 " " " " "
1680	37 Streifen geht zur Wand.

Daß der Ausschlag zunimmt, wenn der Nebelstreif dick ist, steht mit der Elektronentheorie in Einklang; denn da die Bildung von Elektronen von der Oxydation herrühren soll, und je stärker die Oxydation, desto stärker der Nebel, so müssen bei viel Nebel auch viel Ionen vorhanden sein. Gar nicht in Einklang mit der Elektronentheorie ist die Tatsache, daß kein Sättigungsstrom vorhanden ist.

Tabelle V.

E.M.K.	Ausschlag in 1 Min.	E.M.K.	Ausschlag in 1 Min.
80 Volt	11	2000 Volt	425
240	40	1680	339
560	123	1360	301
1120	240	1120	223
1360	284	560	141
1680	360	240	62

Tabelle VI.

Apparat von Elster und Geitel.¹⁾

Empfindlichkeit des Elektrometers 2 Volt = 31 Skt.

Phosphor im Gläschen.

E.M.K.	Ausschlag in	
	1 Min.	2 Min.
560 Volt	83	160
1120	120	223
1680	200	390
2000	240	440
1120	110	215
560	60	127

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 44. p. 725. 1891.

Das Phosphorstückchen wurde jetzt nach dem zugeschmolzenen Ende des Gläschens geschoben, sodaß die Luft nur langsam Zutritt hatte und infolgedessen die Oxydation klein war.

E.M.K.	Ausschlag in	
	1 Min.	2 Min.
560 Volt	24	50
1120	45	83
1680	59	94
1120	41	70
560	32	56

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich:

1. *Entsprechend den Änderungen des Aussehens des Nebels ändern sich die Elektrometerausschläge*; aus dem Aussehen des Nebels, der Dicke, ob die Oxydation von einem oder mehreren Oxydationsherden ausgeht etc. kann man mit Sicherheit die Größe des Ausschlages voraussagen; treffen zwei Wolken die Platte, so ist der Ausschlag größer als bei einer; dasselbe ist der Fall, wenn die Wolke dick ist etc.

2. *Ein Sättigungsstrom ist nicht vorhanden.*¹⁾

3. *Die Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und i ist, soweit sich das aus den etwas unregelmäßigen Zahlen schließen läßt, eine geradlinige.*²⁾

Der Phosphor wurde jetzt seitwärts und unterhalb der unteren Platte gelegt. Empfindlichkeit des Elektrometers 2 Volt = 30 Skt.

1) Bereits Barus hat nachgewiesen, daß bis 500 Volt kein Sättigungsstrom erreicht ist.

2) In meiner früheren Arbeit (Physik. Zeitschr. 3. p. 475. 1902) war ich bereits zu dem Ergebnis gelangt, daß bei 2000 Volt kein Sättigungsstrom vorhanden sei; meine Kurven waren damals teils geradlinig, teils schwach gekrümmt und zwar sicherlich zufälligerweise *alle* derart, daß sie sich einer Parabel näherten. Meine jetzigen Zahlen sind fast alle gerade Linien; manchmal habe ich auch nach unten (nach der elektromotorischen Kraftachse) schwach gekrümmte Kurven, aber ebenso häufig nach oben gekrümmte Kurven erhalten, sodaß die Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und i sicherlich durch eine Gerade dargestellt wird.

Tabelle VII.

E.M.K.	Ausschlag in 1 Min.	E.M.K.	Ausschlag in 1 Min.
100 Volt	61	1920 Volt	421
200	115	1120	260
560	200	560	205
1120	279	200	70
1680	369		

Ein Sättigungsstrom ist auch hier nicht vorhanden.

§ 5. *Vergleich der durch Phosphor hervorgerufenen Ionisation der Luft mit der durch Röntgenstrahlen bewirkten.* Die Tatsache, daß kein Sättigungsstrom mit dem Phosphor erhalten wurde, glaubte ich anfangs darauf zurückführen zu müssen, daß die Anzahl der gebildeten Ionen bez. Elektronen sehr groß sei. Es schien daher von besonderem Interesse, die Anzahl der Ionen bez. die Leitfähigkeit der durch Phosphor „ionisierten“ Luft mit der durch Röntgenstrahlen ionisierten zu vergleichen. Zu dem Zweck wurde ein Braunschkes Elektrometer mit einer wohlisolierten kupfernen Schale leitend verbunden und darauf nach der Ladung auf 2000 Volt ein erbsengroßes Stück Phosphor fallen gelassen. In kurzer Zeit sank die Ladung auf Null und zwar ebenso schnell bei positiver als bei negativer Ladung. Es wurde darauf nach Entfernung des Phosphors die Schale mit Röntgenstrahlen bestrahlt. Es ergab sich, daß die Leitfähigkeit in beiden Fällen die gleiche war, wenn die Röntgenröhre in einer Entfernung von mindestens 3 m sich von der Schale befand. In letzterem Falle wurde ein Sättigungsstrom bei 80 Volt erhalten, beim Phosphor war dagegen, wie aus dem vorigen Abschnitt hervorgeht, selbst bei 2000 Volt nicht einmal ein Anzeichen einer Sättigung zu beobachten.

Diese Ergebnisse sind völlig unvereinbar mit der Elektronentheorie, stehen aber mit meinen früheren Resultaten in bestem Einklang und erklären sich leicht folgendermaßen: Die bei der Oxydation des Phosphors sich bildenden festen leitenden Teilchen werden an der unteren Platte bei doppelter elektromotorischer Kraft auf ein doppeltes Potential geladen,

und nehmen daher die doppelte Elektrizitätsmenge auf, infolgedessen ist auch der Elektrometerausschlag doppelt so groß. Es erklärt sich somit die geradlinige Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und i in zwangloser Weise.

§ 6. *Chemische Natur des Phosphornebels.* Aus dem vorhergehenden geht mit Sicherheit hervor, daß der Phosphornebel ein Leiter der Elektrizität ist. Es fragt sich nun, welches ist der leitende Bestandteil?

Die Herren Elster und Geitel¹⁾ haben, wohl fußend auf eine unrichtige Beobachtung von Schönbein, den Phosphornebel als salpetrigsaures Ammonium angesprochen. Da mir dies außerordentlich unwahrscheinlich erschien, wurde der Nebel einer qualitativen Analyse unterzogen.

An ein Kristallisierschälchen, welches mit Wasser halb gefüllt war, wurden seitwärts zwei mit Phosphor gefüllte Gläschen derart befestigt, daß ihre Mündungen dem Wasser gegenüberstanden. Über das Ganze wurde eine Glasglocke derart gestülpt, daß das Kristallisierschälchen gerade hineinpaßte. Der Nebel senkte sich teils direkt in das Wasser, teils stieg er in die Höhe, um dann erst in das Wasser zu versinken und dort absorbiert zu werden. Nach 36 Stunden wurde die Lösung untersucht; sie reagierte stark sauer, enthielt also jedenfalls Phosphorsäuren.

1. Prüfung auf Nitrate und Nitrite. Eine Probe der Lösung wurde mit Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es trat keine Spur einer Blaufärbung ein, selbst dann nicht, als die Lösung konzentriert wurde. Da diese Reaktion äußerst empfindlich ist, so ergibt sich, daß höchstens chemisch nicht mehr nachweisbare Spuren von salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammonium im Phosphornebel enthalten sind.

2. Prüfung auf phosphorige und unterphosphorige Säure. Ein Teil der Lösung wurde mit Silbernitrat versetzt; es entstand ein weißer Niederschlag, der zum Teil schnell schwarz wurde. Die Lösung enthält also phosphorige oder unterphosphorige Säure oder beide.

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 39. p. 328. 1890.

3. Die Anwesenheit der Phosphorsäure wurde mit Hilfe der bekannten Reaktionen nachgewiesen.

Es geht also hieraus hervor, daß der Phosphornebel nicht aus Ammoniaksalzen besteht, sondern aus Phosphorsäure, phosphoriger Säure und unterphosphoriger Säure oder aus den Oxyden PO , P_2O_3 , P_2O_5 .

Bei der langsamen Oxydation bilden sich zunächst die Oxyde; da aber stets Wasserdampf zugegen ist und die Oxyde bekanntlich begierig Wasser anziehen, so verwandeln sie sich sicherlich zum Teil sofort in die entsprechenden Säuren. Es fragt sich nun, sind die Oxyde oder die Säuren die verhältnismäßig guten Leiter der Elektrizität?

Um eine Entscheidung zu fällen, wurde auf die untere Platte der oben erwähnten Flasche (Fig. 1), in die eine große Menge von P_2O_5 hereingebracht war, um allen Wasserdampf zu absorbieren, ein erbsengroßes Stück Phosphor gelegt und darauf die Flasche luftdicht verschlossen. Anfangs fand eine ziemlich rasche Oxydation statt; nach einiger Zeit wurde dieselbe immer schwächer und schwächer; nach 12 Stunden bedeckte nur noch ein feiner Nebelhauch den Phosphor. Nach 36 Stunden — jetzt konnte man sicher sein, daß aller Wasserdampf aus der Flasche verschwunden war — wurde eine elektromotorische Kraft von 500 Volt angelegt; der Nebel verschwand allmählich. Eine halbe Stunde später, nachdem sich wieder ein Nebel gebildet hatte, wurde der Versuch mit demselben Erfolg wiederholt. Hieraus geht hervor, daß eine elektrische Ladung auf die Oxyde wirkt, aber höchstens in ganz geringfügigem Maße. Die Tatsache, daß sich ein Nebel bei vollständiger Abwesenheit von Wasserdampf bildet, bestätigt das Ergebnis von vorhin, daß der Nebel nicht aus Ammoniaksalzen besteht. Daß die Oxydation in trockener Luft sehr gering ist, ist eine schon seit längerer Zeit bekannte Tatsache; sie erklärt sich einerseits daraus, daß sich auf dem Phosphor eine feste Oxydhaut bildet, die den darunter liegenden Phosphor vor weiterer Einwirkung schützt; andererseits ist es eine wohl allgemein gültige Regel, daß Wasserdampf katalytisch beschleunigend auf chemische Reaktionen wirkt.

Um nun zu entscheiden, welche Körper — die Oxyde oder die Säuren — hauptsächlich entladend wirken, wurden

folgende Versuche angestellt. Seitwärts von der Platte C (Fig. 1) wurde ein Schälchen mit Phosphor gestellt. Die Leitfähigkeit war recht beträchtlich. Darauf wurde dasselbe Stückchen durch Berühren mit einem heißen Glasstab entzündet, und nachdem die Verbrennung vollendet war, die Schale möglichst schnell aus der Flasche entfernt und wieder die Leitfähigkeit gemessen. Trotzdem die ganze Flasche dick mit Rauch erfüllt war, war die Leitfähigkeit viel geringer als vorher. Bei dem ersten Versuch waren, da die Luft in genügender Menge Feuchtigkeit enthielt, Phosphorsäuren entstanden, bei dem zweiten fast ausschließlich Oxyde, da der geringe Gehalt der Luft an Feuchtigkeit nur Spuren des dicken Rauches in Säuren verwandeln konnte. Da nun die Leitfähigkeit im zweiten Falle verhältnismäßig gering war, so *bedingen die Phosphorsäuren, weil sie gute Leiter der Elektrizität sind, die Leitfähigkeit der Luft.* Dem Schluß, daß die Säuren und nicht die Oxyde die Leiter der Elektrizität sind, wird man schon von vornherein für sehr wahrscheinlich halten, sind doch die Oxyde mit wenigen Ausnahmen Nichtleiter, die Salze, wozu die Säuren auch gehören, Leiter (vgl. die späteren Versuche beim Salmiak).

Daß tatsächlich die Phosphorsäuren gute Leiter der Elektrizität sind, wurde noch in folgender Weise bewiesen. An Stelle der kleinen Flasche (Fig. 1) wurde eine sehr große Flasche von ungefähr 20 Liter Inhalt in genau derselben Weise hergerichtet, wie es in Fig. 1 abgebildet ist. Auf dem Boden befand sich eine beträchtliche Menge von einer Phosphorsäurelösung und waren die Wände gut mit derselben benetzt. Ein Stückchen Phosphor wurde innerhalb der Flasche verbrannt und nachdem die Verbrennung vollendet war, die Leitfähigkeit gemessen. Bei 1960 Volt ergab sich ein Ausschlag von 20 Skalenteilen in einer Minute, Empfindlichkeit des Elektrometers 2 Volt = 130 Skt. Jetzt wurde die Flasche ein paarmal hin- und hergeschwenkt, aber ohne daß die Flüssigkeit spritzte. Beim Belichten mit der Bogenlampe war deutlich zu erkennen, wie hierbei der Nebel hin- und herwirbelte. Die Leitfähigkeit bei derselben Empfindlichkeit des Elektrometers steht in der nachfolgenden Tabelle verzeichnet:

Tabelle VIII.

Beobachtungsreihe I. 2000 Volt		Beobachtungsreihe II. 1000 Volt	
Zeit ¹⁾	Ausschlag in 1 Min.	Zeit	Ausschlag in $\frac{1}{2}$ Min.
0 Min.	330	0 Min.	a. d. Gesichtsf.
3	300	10	400
5	206	12	550
8	175	18	430
11	144	24	370
16	280	29	315
37	600 in $\frac{1}{3}$ Min.	35	260
58	a. d. Gesichtsf.	40	201
78	440	45	106
95	240	50	81
120	128	53	48
140	16	60	30

Aus diesen Beobachtungsreihen geht hervor, daß man durch gelindes Schütteln des Phosphornebels mit Wasser die Leitfähigkeit beliebig steigern kann. Wie dies auf Grund der Elektronentheorie erklärt werden kann, ist mir völlig unerfindlich, es sei denn, daß man die Annahme machte, daß durch gelindes Schütteln des Phosphornebels mit Wasser die Zahl der freien Ionen beliebig vergrößert werden kann. Die in diesem Absatz mitgeteilten Versuche erklären sich nach dem vorhergehenden leicht folgendermaßen: Die Phosphorsäuren sind gute Leiter, die Oxyde des Phosphors dagegen schlechte bez. Nichtleiter der Elektrizität. Wird nun Phosphor in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft verbrannt, so entstehen, wie bekannt, die Oxyde, welche nur spurenweise sich anfangs in Säuren verwandeln können. Der Raum zwischen den beiden Platten ist also von nichtleitenden Oxyden erfüllt, infolgedessen ist auch die Leitfähigkeit eine sehr geringe. Die von den Wänden und dem Boden verdampfende Flüssigkeit wird sofort von den anliegenden Teilchen in Beschlag genommen, sodaß die in der Mitte der Flasche befindlichen Platten während längerer Zeit mit Säuren nicht in Berührung kommen. Schüttelt man die Flasche, sorgt man also dafür, daß die in der Nähe der Wandungen befindlichen Teilchen, welche zum großen Teil aus

1) Zeit nach dem Schütteln.

Säuren bestehen, durch die ganze Flasche sich gleichmäßig verteilen, so erhält man eine große Leitfähigkeit. Daß die Leitfähigkeit eventuell mit der Zeit anfangs zunimmt (vgl. Beobachtungsreihe I, Tab. VIII), kann nicht wundernehmen, da erst allmählich sich immer mehr Teilchen in Säuren verwandeln und außerdem zu beachten ist, daß die Oxydteilchen der Bewegung der leitenden Teilchen einen Widerstand entgegenseetzen.

Die vorstehende Tabelle bestätigt die von Hrn. Harms angegriffene Tab. VII meiner früheren Abhandlung. Daß Hr. Harms zu ganz abweichenden Resultaten gelangt ist, rührt daher, daß er in trockener Luft, ich in sehr feuchter gearbeitet habe. Bei der langsamen Oxydation hat er, wie ich, Phosphorsäuren in Händen; bei der Verbrennung des Phosphors arbeitet er mit den Oxyden, ich dagegen mit den Säuren.

Aus der Tabelle ergibt sich weiter, daß *die Ausschläge kleiner werden, wenn die festen Teilchen zu Boden fallen. Sobald die Flasche klar ist, ist nach meiner Methode eine Leitfähigkeit nicht mehr zu messen.*

§ 7. *Verhalten von Salmiaknebel.* Rührt die entladende Wirkung des Phosphors von den festen Oxydationsprodukten her, so war vorauszusehen, daß jeder aus *leitenden* Teilchen bestehender Rauch sich ähnlich wie Phosphornebel verhalten würde. Leiten die Teilchen verhältnismäßig schlecht, so können wir trotzdem eine Wirkung erhalten, wenn wir sie nur auf ein hohes Potential laden. Um ein ungefähres Bild von der Leitfähigkeit des Salmiaks zu erhalten, wurden zunächst folgende Versuche angestellt. Auf die Platte C (Fig. 1) wurde fein gepulverter Graphit gebracht. Die Entfernung der oberen Platte von der unteren betrug 15 mm. Bei 160 Volt war eine deutliche Einwirkung zu sehen, bei 1000 Volt wurde er hin- und hergewirbelt, erst nach oben geschleudert, dann wieder nach unten etc., genau wie der Phosphornebel (vgl. § 3). Gleichzeitig zeigte das Elektrometer einen großen Ausschlag. Schwefel, Mastix, Benzoesäure u. a. zeigten bei 2000 Volt keine Einwirkung. Beim Salmiak war dagegen bei 2000 Volt deutlich zu erkennen, wie die Teilchen nach oben geschleudert wurden, NH_4Cl leitet also genügend, um bei diesen hohen Potentialen

ein Elektrometer zu laden. Dasselbe war von Salmiaknebel zu erwarten. Der letztere wurde erzeugt, indem durch zwei gesonderte Flaschen, von denen die eine konzentrierte HCl-, die andere konzentrierte NH_3 -Lösung enthielt, ein Luftstrom durchgeblasen wurde. Die beiden Gase vereinigten sich in einer dritten Flasche und wurden von dort in die Versuchsflasche (Fig. 1) übergeführt. In der nachfolgenden Tabelle bedeutet Zeit die Zeit nach Füllung der Versuchsflasche mit Salmiaknebel.

Tabelle IX.

Potential 1960 Volt. Empfindlichkeit 2 Volt = 130 Skt.

Zeit	Ausschlag in 1 Min.	Ausschlag in 2 Min.	Zeit	Ausschlag in 1 Min.	Ausschlag in 2 Min.
0 Min.	70	110	Etwas NH_4Cl herausgeblasen.		
3	145	226	56 Min.	147	199
8	200	290	68	97	132
14	270	366	75	45	92
23	285	370	90	20	31
31	280	365	160	—	4
43	230	350			
53	220	340			

Salmiak wurde jetzt durch Erhitzen hergestellt und die mit Stanniol ausgelegte Flasche damit gefüllt.

Tabelle X.

Potential 1160 Volt.

Zeit	Ausschlag in $\frac{1}{3}$ Min.	Zeit	Ausschlag in $\frac{1}{3}$ Min.
0 Min.	279	29 Min.	59
4	122	39	47
9	99	59	17
17	75		

Aus der Tabelle ergibt sich, daß *Salmiaknebel die Luft zu einem Leiter macht*. Die Tabellen bestätigen den zweiten Teil der von Hrn. Harms angegriffenen Tab. VII meiner früheren Abhandlung. Daß Hr. Harms zu dem entgegen-

gesetzten Resultat gelangt ist, rührt wohl daher, daß er nie höhere Potentiale als 80 Volt angewandt hat.

§ 8. *Versuche mit Rauch.* Anstatt mit Tabaksrauch wurden die nachfolgenden Versuche mit Räucherkerzchen angestellt, die lange glimmen und mit denen daher viel angenehmer zu experimentieren ist.

Auf die untere Platte (Fig. 1) wurde ein brennendes Räucherkerzchen gebracht. Bei Anlegung einer elektromotorischen Kraft von 2000 Volt war deutlich zu erkennen, wie Asche emporgeschleudert wurde; gleichzeitig zeigte das Elektrometer einen großen Ausschlag. Während drei Minuten wurde das Potential auf 2000 Volt gehalten, um alle beweglichen Salze wegzuschaffen und nun schnell ein Potential von 500 angelegt; der Elektrometerschlag betrug in 1 Min. 107. Bei einem zweiten Versuch, wo ebenso verfahren wurde, wurde ein Ausschlag von 66 erhalten. Als das Räucherkerzchen sich am Boden der Flasche befand und die ganze Flasche mit Rauch gefüllt war, konnte mit Sicherheit keine Leitfähigkeit gefunden werden. Dies verschiedene Verhalten glaubte ich anfangs entsprechend meinen früheren Versuchen folgendermaßen zu erklären: Rauch ist ein sehr schlechter Leiter und wird infolgedessen auch nur spurenweise Elektrizität aufnehmen und sich auch nicht in Richtung der Kraftlinien bewegen können. Bei dem zweiten Versuch werden daher nur die Teilchen, welche zufällig von der unteren Platte zur oberen und umgekehrt gelangen, das Elektrometer laden können. Bei dem ersten besitzen aber die Teilchen von vornherein das Bestreben, zur oberen Platte zu wandern, infolgedessen ist die Einwirkung viel stärker.

Diese Erklärung ist jedoch nicht richtig; denn als zwischen den beiden Platten oberhalb des Räucherkerzchens ein auf das gleiche Potential wie letzteres geladenes Drahtnetz ausgedehnt wurde, um alle Salze fernzuhalten, lud sich das Elektrometer nicht, als das Kerzchen brannte. Es sind daher bei dem ersten Versuche und ebenso bei dem in Tab. VI meiner vorherigen Abhandlung Salze mitgerissen worden.

§ 9. *Untersuchung des Phosphors auf seine photographische Wirkung durch Aluminium.* Aus dem vorhergehenden geht mit Sicherheit hervor, daß die Leitfähigkeit der Luft in Gegen-

wart von Phosphor von den festen leitenden Oxydationsprodukten herrührt. Möglicherweise konnten aber noch Ionen bei der Oxydation entstehen, die die Wirkung noch verstärken würden.

Um dies zu prüfen, wurden photographische Platten in Papier eingewickelt und darauf in Aluminium gehüllt. Die Ränder des Aluminiums wurden mehrere Male umgebogen, damit keine Spur des Nebels mit der photographischen Platte in Berührung kommen konnte. Auf die so vorbereiteten Platten wurden Bleischablonen in bekannter Weise gelegt. Während Uranpräparate schon nach 7 Tagen eine Einwirkung zeigten, war bei der Platte, auf der sich ein kleines Phosphorgläschen befand, nach 6 Wochen keine Spur von Schwärzung zu erkennen. Beim Entwickeln wurde die Platte gleichmäßig grau und schließlich schwarz. Nun war die der Luft durch den Phosphor erteilte Leitfähigkeit ungefähr 300 mal größer als die durch das Uran hervorgerufene. Rührte die Leitfähigkeit von Elektronen her, so wäre also zu erwarten gewesen, daß die Wirkung beim Phosphor viel stärker als beim Uran gewesen wäre. Auch dieser Versuch spricht also gegen die Ionentheorie, ja sogar gegen das Auftreten von Ionen überhaupt bei der langsamen Oxydation. Auch bei der langsamen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff treten keine Ionen auf.¹⁾

§ 10. *Verhalten von Schwefel und Natrium bei der langsamen Oxydation.* Rührt die durch Phosphor der Luft erteilte Leitfähigkeit nur von den festen leitenden Teilchen her, so war zu erwarten, daß alle Körper, welche bei der langsamen Oxydation gasförmige Produkte bilden, wirkungslos, diejenigen, welche feste leitende Teilchen bilden, dagegen wirksam sein würden.

Auch Schwefel ist dicht unter seiner Entflammungstemperatur fähig, unter schwacher Lichtentwicklung sich zu oxydieren.²⁾ Meine Versuche, auch hier ein elektrisches Leitvermögen nachzuweisen, sind, ebenso wie die der Herren Elster und Geitel, negativ ausgefallen. Nach dem vorhergehenden

1) J. J. Thomson, Cambridge Proc. 11. p. 90. 1901.

2) K. Neumann u. O. Jacobsen, Beibl. 7. p. 296. 1883; vgl. auch J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 39. p. 329. 1890.

erklärt sich dies einfach daraus, daß keine *festen* Teilchen bei der Oxydation entstehen.

Beim Verbrennen verhält sich Schwefel ebenfalls verschieden von Phosphor. Mit dem Braunschens Elektrometer war eine warme Scheibe isoliert verbunden. Sobald der Phosphor, welcher auf der Platte lag, brannte, war es nicht möglich, das Elektrometer zu laden, der Zeiger fiel sofort wieder auf das Potential Null. Anders beim Schwefel; auch hier entladet sich das Elektrometer, aber verhältnismäßig langsam, selbst wenn eine große Flamme vorhanden ist. Der Unterschied erklärt sich durch die Fortführung der Elektrizität durch die festen Oxydationspartikelchen des Phosphors, während beim Schwefel nur gasförmige entstehen.¹⁾ Allerdings ist zu beachten, daß die Verbrennung des Phosphors viel heftiger erfolgt als die des Schwefels. Genau wie Phosphor verhält sich Natrium. Die Schale, welche zu dem Elektrometer führte, wurde mit einem Rand versehen und ein kleines Stückchen Natrium darauf gelegt. Beim Erhitzen schmilzt das Metall, bedeckt die Scheibe und man kann es eventuell durch vorsichtiges Erhitzen erreichen, daß das Natrium an einem Punkt zu glimmen beginnt. Entfernt man jetzt die Flamme, so reicht die Oxydationswärme eventuell aus, um nach und nach die dünne Metallschicht zu oxydieren. Gleichzeitig bildet sich ein Nebel von Oxyd und zeigt das geladene Elektrometer einen *sehr schnellen* Potentialabfall.

Der Versuch gelingt nur selten, da gewöhnlich die ganze Masse schnell zu brennen beginnt. Ist dies der Fall, dann ist es nicht möglich das Elektrometer zu laden. Brennendes Natrium verhält sich wie brennender Phosphor und nicht wie brennender Schwefel. Will die Elektronentheorie dies verschiedene Verhalten erklären, so muß sie annehmen, daß beim Glimmen des Schwefels keine Ionen, beim Glimmen des Phosphors sehr viele entstehen, also eine neue Hypothese machen, während aus meiner Theorie sich alles zwanglos erklärt.

§ 11. *Versuche der Herren Elster und Geitel.* Im vorhergehenden glaube ich gezeigt zu haben, daß die Elektronen-

1) Daß bei diesen Verbrennungen Ionen entstehen, halte ich für sehr wahrscheinlich.

theorie selbst nach Hinzufügung einer Anzahl von Hilfsypothesen in zahlreichen Fällen die Erscheinungen nicht zu beschreiben vermag, daß dagegen alle die durch Phosphor der Luft erteilte Leitfähigkeit betreffenden Tatsachen sich einfach durch die Konvektion der Elektrizität durch die festen nebelförmigen, leitenden Oxydationsprodukte erklären lassen. Im folgenden soll es meine Aufgabe sein die Versuche anderer Forscher, welche gegen diese Erklärung sprechen, etwas näher zu betrachten. Ich beginne mit den Versuchen der Herren Elster und Geitel.¹⁾

Im ersten Teil ihrer Abhandlung beschreiben sie Versuche, aus denen hervorgeht, daß von dem oxydierenden Phosphor Teilchen sich in der Richtung der Kraftlinien bewegen, deren Geschwindigkeit mit Steigung des Potentialgefälles zunimmt. Diese Versuche stehen mit meinen (§ 3) in Einklang, nur sind die sich bewegendenden Teilchen keine Ionen, sondern die festen Oxydationsprodukte des Phosphors. Auf Grund der Annahme, daß der Nebel aus Ammoniaksalzen besteht, und der Tatsache, daß Ammoniaksalze der Luft eine viel geringere Leitfähigkeit erteilen, als sich oxydierender Phosphor, schließen sie ferner, daß „der bei der langsamen Oxydation des Phosphors sich bildende Nebel an der Elektrizitätsübertragung nur in untergeordneter Weise beteiligt sein kann“. Da, wie § 6 bewiesen, der Phosphornebel aus Phosphorsäuren besteht, und nicht aus Ammoniaksalzen, so ist dieser Schluß hinfällig (vgl. auch § 12). Völlig in Widerspruch mit meiner Erklärung stehen die folgenden Versuche: „In ruhiger Luft bildet der Nebel einen Strom, der an der vertikal aufgehängten Phosphorstange herabsinkt und eine die Verlängerung derselben bildende Säule darstellt. Wurde nun der Phosphor elektrisiert, ihm gegenüber eine Metallfläche isoliert aufgestellt, so zeigte sich der Ausschlag nicht merklich davon abhängig, ob der Nebel frei herunterfiel, oder ob Teilchen desselben die Platte trafen. Ja sogar ein zwischen Phosphorstange und Platte hindurchgetriebener Leuchtgasstrom hinderte die Übertragung kaum, solange er den Phosphor nicht selbst traf. Geschah das letztere, so erlosch dieselbe zugleich mit dem Leuchten und der Ozonbildung.“

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 39. p. 323—331. 1890.

Diese Versuche sind auch nach der Elektronentheorie schwer zu erklären, da bekanntlich durch Wind die Ionen mitgerissen werden.

Auf die Platte *C* (Fig. 3) wurde ein kleines Gläschen mit Phosphor gelegt; von demselben stieg ein feiner Nebelfaden in die Höhe und traf die obere Platte. Durch *LK* wurde ein schwacher Luftstrom mit Hülfe eines Gasometers hindurchgeblasen und konnte man durch Drehen von *LK* bewirken entweder daß der Luftstrom die Nebelsäule traf und zur Wand drängte, oder daran vorbeifloß. Ich habe mit Absicht Luft gewählt, weil bei Anwendung von Leuchtgas stets die Gefahr vorhanden ist, daß Teilchen desselben zum Phosphor diffundieren und dadurch die Oxydation hindern; bei Anwendung von Luft wird die Oxydation eher gesteigert, da stets neue Sauerstoffmoleküle mit der Phosphoroberfläche in Berührung kommen. Bei anderen Beobachtungsreihen wurde an Stelle des Phosphorgläschens ein erbsengroßes Stück Phosphor benutzt. Über die erhaltenen Resultate gibt die folgende Tabelle Auskunft. Empfindlichkeit des Elektrometers 2 Volt = 30 Skt.

Tabelle XI.

Beobachtungsreihe I.			Beobachtungsreihe II.		
E.M.K.	Ausschlag in $\frac{1}{4}$ Min.		E.M.K.	Ausschlag in $\frac{1}{4}$ Min.	
562 Volt	215	ohne Luftstrom ¹⁾	560 Volt	258	ohne Luftstrom
562	103	mit „	560	160	mit „
562	193	ohne „	560	257	ohne „
562	100	mit „	560	135	mit „
1120	284	ohne „	1120	401	ohne „
1120	165	mit „	1120	288	mit „
1120	296	ohne „	1120	428	ohne „
1120	125	mit „	1120	102	mit „
1650	257	ohne „			
1650	135	mit „			

Aus diesen Beobachtungen geht deutlich hervor, daß die Ausschläge des Elektrometers viel kleiner sind, wenn der Nebel-

1) Ohne Luftstrom bedeutet, daß der Luftstrom seitwärts vorbei geblasen wurde.

streif durch einen Luftstrom abgelenkt wird, als wenn er die obere Platte trifft. Auch die in § 4 mitgeteilten Versuche sprechen gegen die Beobachtungen der Herren Elster und Geitel. Daß überhaupt Ausschläge erhalten wurden, als der Nebel zur Wand gedrängt wurde, rührt daher, daß einzelne Nebelteilchen trotzdem zur oberen Platte gelangen.

§ 12. *Versuche von Hrn. Harms.* Der größte Teil der Versuche von Hrn. Harms ist bereits im vorhergehenden besprochen worden; es bleibt mir daher nur übrig, auf einige Einzelheiten einzugehen. Hr. Harms meint, „meine Beobachtung, daß Nebel und feste in der Luft verteilte Bestandteile ihre Leitfähigkeit vergrößern sollen, im Widerspruch mit den sehr eingehenden Versuchen von Elster und Geitel¹⁾ über diesen Punkt stehen. Elster und Geitel fanden, daß die atmosphärische Luft eine um so größere Leitfähigkeit besitzt, je staubfreier sie ist; sie konnten diese zuerst im Freien gemachte Beobachtung durch Laboratoriumsversuche bestätigen.“

Ich vermag keinen Widerspruch zu erkennen; *feste nichtleitende Teilchen vergrößern den Widerstand der Luft, feste leitende Teilchen verkleinern ihn.* Schwebt in der Luft z. B. ein feiner Metallstaub, kleine Papierschnitzel, so wird kein Elektrometer seine Ladung behalten und wird die Leitfähigkeit der Luft sehr groß sein; besteht der Nebel dagegen aus festen, nichtleitenden Teilchen, so ist der Widerstand sehr groß, da jetzt die in der Luft stets vorhandenen Ionen an ihrer Bewegung behindert werden. Daß tatsächlich der Nebel in der gewöhnlichen Luft aus nichtleitenden Teilchen besteht, geht mit Sicherheit daraus hervor, daß, wenn man den Nebel kondensiert, man ein sehr reines Wasser erhält; wird doch Schnee- und Regenwasser vielfach als reines destilliertes Wasser benutzt. Hr. Harms teilt ferner einen Versuch mit, aus dem hervorgeht, daß Salmiak die der Luft durch Phosphor erteilte Leitfähigkeit herabsetzt. Dieser Versuch, welchen ich bestätigen kann, erklärt sich nach dem vorhergehenden folgendermaßen: Salmiak besitzt nur eine geringe Leitfähigkeit, setzt aber der Beweglichkeit der Phosphorsäureteilchen einen großen Widerstand entgegen. Da letzterer Einfluß aber größer ist

1) J. Elster u. H. Geitel, Physikal. Zeitschr. 4. p. 11. 1902.

als ersterer, so drückt der Salmiaknebel eine durch andere Einflüsse entstandene Leitfähigkeit bedeutend herab. Daß Hr. Harms keine Leitfähigkeit beim Salmiak hat finden können, liegt wohl daran, daß er zu kleine Potentiale angewandt hat; bei hohen Potentialen findet man große Elektrometerrausschläge (vgl. § 7).

Hr. Harms beschreibt ferner folgenden Versuch:

„Auf einem anderen Wege läßt sich noch das Vorhandensein von Ionen in Phosphorluft sehr plausibel machen. Nach Elster und Geitel¹⁾ nimmt der Elektrizitätsverlust eines geladenen Körpers in gewöhnlicher oder durch Flammengase oder Radium künstlich ionisierten Luft zu, wenn man ihn mit einem Drahtnetz Käfig umgibt und diesen gleichnamig auf einige 100 Volt lädt.“

Hr. Harms beweist nun, daß die durch Phosphor leitend gemachte Luft sich ähnlich verhält, wie die durch Radium ionisierte. Ich habe augenblicklich nicht die Apparate, um den Versuch zu wiederholen; er läßt sich aber, soweit ich das übersehen kann, ebensogut mit Hilfe der Konvektionstheorie als mit Hilfe der Elektronentheorie erklären. Die von der geladenen Umhüllung durch Influenz herangezogenen Teilchen diffundieren zum Teil in das Innere des Drahtnetzes hinein und gelangen so in das Feld des Zerstreungskörpers, dessen Spannung sie herabmindern, wenn es der Hülle gleichnamig elektrisiert ist. Drahtnetz und Elektroskop ziehen also die Teilchen in gleicher Richtung an. Sind dagegen Drahtnetz und Elektroskop ungleichnamig geladen, z. B. ersteres + und letzteres — so wird sich die Elektrizität derart auf den Teilchen verteilen, daß die dem Elektroskop zugekehrte Seite infolge der Influenz von dem Drahtkäfig aus sich negativ lädt. Das Teilchen wird jetzt von dem Drahtnetz angezogen, von dem Elektroskop abgestoßen, sodaß im Vergleich zum vorigen Fall nur wenige Teilchen zum Elektroskop gelangen können.

§ 13. *Schluß.* Im vorhergehenden glaube ich nachgewiesen zu haben, daß die Elektronentheorie die bei der Oxydation des Phosphors beobachteten Erscheinungen nicht zu erklären vermag, daß dagegen alle Tatsachen zwanglos aus der von mir

1) J. Elster u. H. Geitel, Ann. d. Phys. 2. p. 425. 1900.

gegebenen Erklärung folgen. Ich schließe daher diese Abhandlung wie die vorhergehende:

Für das Auftreten von Ionen oder Elektronen bei der langsamen Oxydation des Phosphors ist bisher noch kein Beweis erbracht worden. Die durch die Oxydation des Phosphors hervorgerufene Leitfähigkeit ist nur eine scheinbare, welche von der Konvektion der Elektrizität durch die festen, nebelförmigen, leitenden Oxydationsprodukte herrührt. Die leitenden Teilchen sind die Phosphorsäuren.

Erlangen, Physik. Institut.

(Eingegangen 16. Dezember 1902.)

3. Über Funkenlängen und Anfangsspannungen in Luft von Atmosphärendruck; von Max Toepler.

Verstärkt man von kleinsten Werten ausgehend den Strom zwischen zwei Elektroden *ganz allmählich*, so beobachtet man bekanntlich nacheinander das Auftreten zunächst von lichtlosem Elektrizitätsfließen, dann von Glimmentladung (oder eventuell von Streifenentladung), von Büschelentladung, von Büschellichtbogen und schließlich von Flammenbogen (Bogenlicht).¹⁾ Der Spannungssturz, welcher beim Übergange irgend einer der genannten Entladungsformen in die nächstfolgende auftritt, kann bei hinreichender Elektrodenkapazität die Bildung von Funkenentladung veranlassen. Dementsprechend kann die Funkenpotentialdifferenz entweder identisch sein mit der Anfangsspannung (Funkenbildung beim Übergange von lichtlosem Fließen in die nächstfolgende Entladungsform) oder mit der Grenzspannung der Glimmentladung (Funken bei Übergang des Glimmens in die nächstfolgende Form) oder mit der Grenzspannung von Büschelentladung etc.

Bei inkonstanter, stoßweiser oder kurzdauernder Elektrizitätszufuhr zu den Elektroden, welche in vorliegender Arbeit untersucht ist (wie z. B. bei Anwendung von Induktionsapparaten), kann natürlich von einer derartigen scharf unterscheidbaren Aufeinanderfolge von Entladungsformen nicht die Rede sein. Es treten bezüglich der Funkenbildung nur die folgenden beiden Fälle als in auffallender Weise sich unterscheidende auf:

1. Die Anfangspotentialdifferenz ist *größer* als die Grenzspannungsdifferenz von positiver Büschel- oder negativer Streifenentladung; die bei Beginn leuchtender Entladung vorhandene Gefälleverteilung im Schlagraume genügt zur Bildung eines diesen *voll überbrückenden* Büschels, welches dem Funken die Bahn öffnet.

2. Die Anfangspotentialdifferenz für die gewählte Elektroden- und Schlagraumgröße ist *kleiner* als die Grenzspannung der Büschel- oder Streifenentladung; die bei Ausbruch leuchtender

1) Vgl. M. Toepler, Ann. d. Phys. 7. p. 477. 1902.

Entladung vorhandene Potentialdifferenz (d. h. die Anfangsspannung) genügt nicht zu einer sofortigen Büschelbildung von Elektrode zu Elektrode, hierzu ist vielmehr noch eine *weitere Steigerung* der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden nötig; die Funkenbildung erfolgt erst beim Erreichen der Grenzspannung von Büschel- oder Streifenentladung.

Im folgenden ist nun gezeigt, daß die angegebenen beiden Arten von Funkenbildung bei Benutzung der verschiedensten Stromquellen (vielpaltige oder stromschwache Influenzmaschinen bei inkonstanter Stromleistung, Induktionsapparate, Transformatoren) auftreten und daß diese Tatsache zur Erklärung mancher Eigentümlichkeiten in der Abhängigkeit der größten Funkenlänge von Elektrodengröße und von der Art der Stromzufuhr zu den Elektroden herangezogen werden kann. Die angegebenen Beobachtungen bieten schließlich auch Material zu einer Bemerkung über den Zusammenhang zwischen Anfangsspannung, Schlagweite und Elektrodengröße.

I. Über Funkenlängen.

1.

Sowohl bei Gegenüberstellung einer Platte und einer Kugelelektrode, als auch zwischen zwei Kugelelektroden ist die Abhängigkeit der *Anfangspotentialdifferenz* von der Schlagweite dem allgemeinen Verlaufe nach die in Fig. 1 durch die Kurve *OMA* charakterisierte, die Anfangspotentialdifferenz strebt für jede Elektrodenkombination einem bestimmten endlichen Grenzwerte bei unendlich großen Schlagweiten (Elektrodenabständen) zu. Die *Grenzspannungsdifferenz von Büschelbez. Streifenentladung* zeigt dagegen den durch *MC* angedeuteten Verlauf; sie wächst vermutlich mit der Schlagweite (dem Elektrodenabstande) über alle Grenzen hinaus.

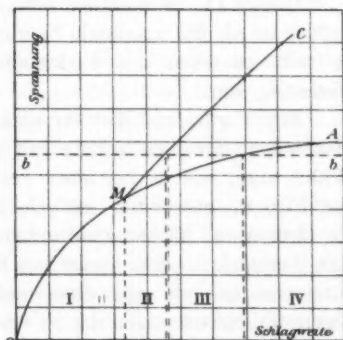


Fig. 1.

Funkenbildung findet unter den in vorliegender Arbeit ins Auge gefaßten Verhältnissen (inkonstante Stromzufuhr zu den Elektroden) bei Erreichen der Spannungswerte OMC statt, und zwar von O bis M (Schlagweitegebiet I; Funkenspannung gleich Anfangsspannung) schon bei schwächstem Strome, von M bis C (Schlagweitegebiet II; Funkenspannung gleich Grenzspannung von Büschel- bez. Streifenentladung) erst bei hinreichend vermehrtem Strome, entsprechend dem eingangs angegebenen Satze über Funkenbildung.¹⁾

Liefert, wie dies bei Influenzmaschinen, Induktorien etc. der Fall ist, die jeweilig benutzte Stromquelle Spannungsdifferenzen nur bis zu einem bestimmten, durch Konstruktion und Anregungsart oder -zustand bedingten Betrage (z. B. bis zum Werte bb in Fig. 1), so werden im allgemeinen zu den beiden eben angegebenen Möglichkeiten hinsichtlich der im Schlagraume zu erhaltenden Entladungserscheinungen noch folgende beiden Fälle hinzutreten.

Gebiet III, für welches die Grenzspannung der Büschelentladung schon größer ist, die Anfangsspannung aber noch *kleiner bleibt als die verfügbare Spannung* (d. h. als bb in der Fig. 1); es ist nur Büschel- oder Streifenentladung im Schlagraume zwischen den Elektroden zu erzwingen;

Gebiet IV, in welchem schon die Anfangspotentialdifferenz größer ist als die maximale Spannungsleistung der Stromquelle; es tritt zwischen den Elektroden überhaupt *keine leuchtende Entladung* ein.

Fig. 1 gilt zunächst für eine bestimmte Größe der Kugelelektroden; für jede andere gilt jedoch *qualitativ* das Gleiche. Wählt man, wie es bei *allen* weiteren Figuren, mit Ausnahme von Fig. 8, geschehen ist, Elektrodenabstände (Schlagweiten) als Ordinaten, Elektrodendurchmesser als Abszissen, so kann man demnach in einer derartigen Koordinatenebene vier Gebiete unterscheiden mit den eben aufgeführten charakteristischen Eigentümlichkeiten bez. der zu erzwingenden Entladungsformen.

1) Zu bemerken ist, daß es (besonders für große Schlagweiten in der Nähe der Diagrammstelle M) bei Erreichen der Anfangspotentialdifferenz nicht immer zur Funkenbildung kommt; die Spannungen, bei welchen man *jederzeit* sicher Funken erhält, liegen merklich höher, dasselbe gilt dann auch für die Funkenbildung an der Grenze MC .

Im folgenden ist vor allem die Begrenzung der Gebiete I und II, welche ja allein hinsichtlich der *Funkenbildung* in Frage kommen, untersucht.

A. Funken zwischen Kugelanode und einer ausgedehnten Kreisplatte (60 cm Durchmesser).

2. Vielplattige Influenzmaschinen.

In Fig. 2 (Anodendurchmesser als Abszissen, Elektrodenabstände als Ordinaten) sind auf Grund der l. c. angegebenen Messungen die Lage und Grenzen der vier oben unterschiedenen Gebiete (für den Fall, daß die Stromzufuhr zu den Elektroden durch Vorschaltung eines kleinen Schlagraumes in die Zuleitung zu einer Elektrode zu einer *inkonstanten* gemacht war) dargestellt und zwar unter der speziellen Annahme, daß Spannungsdifferenzen bis 80000 Volt zur Verfügung stehen.¹⁾

Nur für Elektrodenabstände und Elektrodengrößen, welche den durch *Schraffierung* hervorgehobenen Gebieten I und II angehören, sind *Funken* zu erhalten, und zwar im Gebiete I schon bei *schwächstem* Strome (Funkenspannung = Anfangsspannung), im Gebiete II aber erst bei hinreichend verstärktem Strome (Funkenspannung = Grenzspannung der Büschelentladung).

Die Abhängigkeit der *größten* Funkenlänge (Funkenspannung gleich 80000 Volt) von der Anodengröße ist demnach durch den Linienzug *CMA* gegeben. Das Kurvenstück *CM* entspricht dem Falle: Funkenspannung = Grenzspannung der *Büschelentladung* gleich 80000 Volt, das Kurvenstück *MA* dem Falle: Funkenspannung = *Anfangsspannung* gleich 80000 Volt, die Linie *OM* repräsentiert die Reihe aller derjenigen Elektroden-

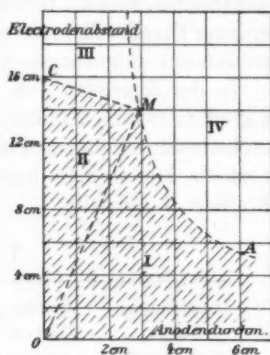


Fig. 2.

1) Dies entspricht etwa der Leistungsfähigkeit der früher benutzten 60 plattigen Maschine.

abstände und Anodendurchmesser, für welche die Anfangsspannung *gleich* ist der Grenzspannung der Büschelentladung.

3. Stromschwache Influenzmaschinen.

Als Stromquelle diente eine Influenzmaschine mit einer einzigen rotierenden Scheibe von 65 cm Durchmesser. Da lange Funken nur bei hinreichend großer Elektrodenkapazität zur Ausbildung kommen (bei kleiner Kapazität sinkt die Potentialdifferenz der Elektroden schon *während* der Bildung des funkenbahnbildenden Büschels, vgl. Abschn. 6), so war eine Leydener Flasche für hohe Spannungen zwischen den Maschinenkonduktoren aufgehängt.¹⁾

In der folgenden Tab. I sind in der zweiten Vertikalreihe die größten zwischen Platte und Kugelanode von verschiedenem Durchmesser erhaltenen Funkenlängen angegeben; das Gebiet, innerhalb dessen man hiernach Funken erhält, ist in Fig. 3 schraffiert dargestellt.

Tabelle I.

Durchmesser der Kugelanode	Größte Funken- längen	Elektrodenabstände mit einer Anfangspotentialdifferenz von	
		110 000 Volt	95 000 Volt
1,5 cm	6,0 cm	—	—
2,5	9,5	—	—
3,0	13,7	—	26,8 cm
4,0	18,5	21,9 cm	14,0
5,0	16,6	—	—
6,0	12,3	11,2	7,9
10,0	7,1	6,1	4,85

Hinsichtlich der Funkenleistung unterscheiden sich die stromschwachen von den vielplattigen Maschinen, wie ein Ver-

1) Die Maschinenkonduktoren waren *lückenlos* mit den Schlagraum-elektroden verbunden; auch ohne Vorschaltfunken war die Stromzufuhr eine *inkonstante*, da jeder selbsterregende Metallbelag der rotierenden Scheiben beim Vorbeigange an den Nutzkonduktoren hier eine merkliche Stromschwankung veranlaßte; störende Glimmentladung trat daher auch ohne Vorschaltfunken in der Regel nicht auf.

gleich von Fig. 3 mit Fig. 2 zeigt, insofern, als erstere nur Funken geben, wenn hierzu wenig Strom nötig ist, d. h. im Gebiete I (Funken­spannung = Anfangsspannung); Funkenbildung im Gebiete II fehlt, die Stromleistung genügt nicht, um nach

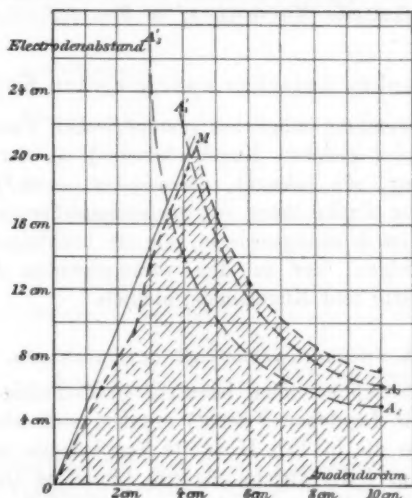


Fig. 3.

Ausbruch der Büschelentladung die Spannung bis zur *Grenzspannung* des Büschels und soweit zur Funkenbildung daselbst zu steigern. *Funkenbildung findet bei stromschwachen Maschinen nur statt solange Funken­spannung identisch mit Anfangsspannung ist.*

4. Große Anfangsspannungen.

Die erhebliche Spannungsleistung der zuletzt benutzten großscheibigen Influenzmaschine gestattet die früher mitgeteilten orientierenden Messungen von Anfangspotentialdifferenzen über 80000 Volt hinaus zu ergänzen.

Es wurde zwischen den mit zwei Messingkugeln von je 5 cm Durchmesser armierten Maschinenkonduktoren eine *Nebenschlagweite* fest eingestellt. Das Auftreten von Funken in dieser, der Hauptschlagweite zwischen Platte und Kugel parallelschalteten Funkenstrecke zeigt das Erreichen einer bestimmten Spannungsdifferenz im Hauptschlagraume an.

Bei ca. 5,4 cm Nebenschlagweite ergaben sich so als äquivalente Elektrodenabstände zwischen Platte und Kugelanode die Längen der dritten Vertikalzeile von Tab. I (Kurve $A_1 A_1'$ in Fig. 3, und bei ca. 4,3 cm Nebenschlagweite die Werte der vierten Vertikalzeile (Kurve $A_2 A_2'$ in Fig. 3).¹⁾

B. Funken zwischen zwei gleichen Kugeln.

Bei Anwendung möglichst symmetrischer Versuchsanordnung (mit zwei gleichen Kugelelektroden) ist der Charakter der Entladung, wie bekannt, *überwiegend positiv*.²⁾ Die Abhängigkeit der Funkenlänge von Spannungsdifferenz und Elektrodengröße ist dementsprechend, wie die nachfolgenden Beobachtungen zeigen, der in den vorangehenden Abschnitten (zwischen Platte und Kugelanode) ähnlich.

5. Stromschwache Influenzmaschinen.

Für die schon oben benutzte *großscheibige* Influenzmaschine (mit Leydener Flasche) ergaben sich als maximale Funkenlängen die in Tab. II zweite Vertikalzeile angegebenen Werte (in Fig. 4 der strichpunktierte Linienzug $OM_1 A_1$).

In gleicher Weise ergab eine *kleine* Influenzmaschine (Scheibendurchmesser nur 26 cm) die Werte der dritten Ver-

1) Die *Spannungswerte*, welche diesen beiden Fällen entsprechen, lassen sich sowohl durch Extrapolation der früher für die Anfangsspannung als auch der für Grenzspannung von Büschelentladung angegebenen Formeln auf die Durchschnittsstellen der Geraden OM mit den Kurven $A_1 A_1'$ und $A_2 A_2'$ berechnen; man erhält recht übereinstimmend rund 110 000 und 95 000 Volt. Der dritte Weg, auch die *Nebenschlagweite* zur Berechnung heranzuziehen, verbot sich, da diese der Maschine so nahe lag, daß die Potentialverteilung in ihr durch letztere beeinflußt wurde.

Die *maximale* Spannungsleistung am Beobachtungstage (zweite Tabellenkolumne) berechnet sich analog zu rund 117 000 Volt; für den Beobachtungstag der Kolumne 2 von Tab. II rechnet sich mit Hilfe der Angaben von Hrn. A. Heydweiller (Wied. Ann. 48. p. 230. 1893) eine Maximalspannung von ca. 119 000 Volt. Bei sehr trockener Luft (die Maschine steht nicht im Trockengehäuse) wurden jedoch bis zu 150 000 Volt erreicht.

2) Im folgenden ist stets angenommen, daß bei symmetrischer Versuchsanordnung auch die Potentiale jeweils auf beiden Seiten des Schlagraumes entgegengesetzt *gleich* sind.

tikalreihe der Tab. II (in Fig. 4 Linienzug OM_2A_2 ; in Fig. 5 der Linienzug OMA). Hierbei war eine kleine Leydener Flasche (Kapazität ca. 3000 cm) eingeschaltet. Eine Vergrößerung dieser Kapazität änderte den Wert der maximalen Funkenlängen nicht mehr merklich.

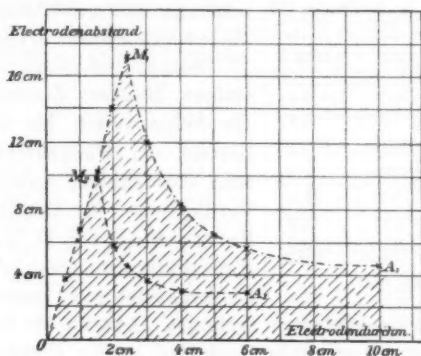


Fig. 4.

Ein Vergleich von Fig. 4 mit Fig. 3 zeigt, daß für symmetrische Versuchsanordnung in der Tat qualitativ dieselben Beziehungen gelten wie für Funkenbildung zwischen Platte und Kugelanode. Die Linie OM ist auch hier wieder nahezu eine Gerade, nur mit steilerem Anstiege; Schlagweite zu Elektrodendurchmesser ist für OM zwischen Platte und Kugelanode = 4,8, zwischen zwei gleichen Kugelelektroden = 7,0.

6. Einfluß der Elektrodenkapazität.

Bei Anwendung stromschwacher Influenzmaschinen läßt sich der Einfluß, welchen die Größe der Elektrodenkapazität und die Art ihrer Zuschaltung auf die Funkenlänge haben kann, besonders leicht zeigen.

Ist die Stromzufuhr zu den Elektroden schwach und die Elektrodenkapazität *klein*, so wird nach Überschreiten der Anfangsspannung schon während der Bildung des funkenbahnöffnenden Büschels die Spannungsdifferenz der Elektroden wesentlich abnehmen, die größte Büschellänge und somit auch die maximale Funkenlänge herabgesetzt sein.

Wurde die bei Bestimmung der dritten Vertikalzeile von Tab. II benutzte Leydener Flasche abgeschaltet, so ergaben sich als größte Funkenlängen die Werte der vierten Vertikalzeile von Tab. II (Linienzug $OM_1 A_1$ in Fig. 5.¹⁾ Zur Erzielung möglichst langer Funken ist also bei schwacher Stromzufuhr hinreichende Elektrodenkapazität erforderlich.

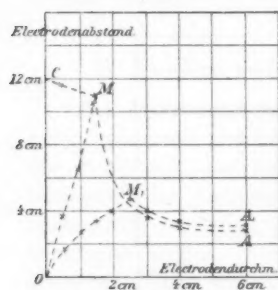


Fig. 5.

Schon bei Kapazitäten von einigen Hundert Zentimetern hat (für Schlagweiten bis 15 cm) der Bereich der Funkenbildung seine volle Ausdehnung erreicht (zweite Vertikalzeile in Tabelle II und Kurve OMA in Fig. 5). Eine weitere Kapazitätsvermehrung erweitert das Funkengebiet nicht mehr.

Aus schon erörterten Gründen (Abschn. 3) lassen sich mit schwacher Stromzufuhr auch bei großer Elektrodenkapazität zwischen kleinen Elektroden nur kurze Funken (bis zu Schlagweiten OM ; Gebiet II, Fig. 2 fehlt) erhalten.

Ladet man aber, gleichgültig womit, eine Leydener Flasche bei zunächst unterbrochenen Verbindungen zur Funkenstrecke, immer auf eine bestimmte Spannung und verbindet man jeweils erst nach Ladung plötzlich die Flasche mit den Schlagraumelektroden, so wird die Stromzufuhr zu diesen, wenn auch nur vorübergehend, so intensiv, daß man derart auch mit sonst stromschwachen Maschinen Funken an der Grenze der Büschelentladung (vgl. Gebiet II der Fig. 2) erzwingt; man erhält derart auch zwischen kleinen Elektroden lange Funken. Die längsten so erzielten Funken sind in Tab. II fünfte Vertikalzeile angegeben (Linienzug CMA in Fig. 5).²⁾

1) Das Linienstück $M_1 A_1$ fällt nicht völlig mit MA zusammen, weil die maximale Spannungsleistung der Maschine in beiden Fällen nicht genau gleich war.

2) Sieht man von dem zuletzt angegebenen Kunstgriffe, die stromschwachen Maschinen bezüglich der Bildung langer Funken zwischen kleinen Elektroden den vielplattigen nahe zu bringen ab, so zeigen die Messungen, daß es für stromschwache Maschinen (sowohl bei Anwendung von Platte und Kugelelektrode als auch bei symmetrischer Versuchs-

Tabelle II.

Elektroden- durchmesser	Größte Funkenlängen (in cm) für					
	Influenz- maschine	Influenzmaschine m. 2 Scheiben von je 26 cm Durchmesser			Induktionsapparat betrieben mit	
	m. Scheibe von 65 cm Durchm.	mit Leydener Flasche	ohne Leydener Flasche	bei plötzl. Entlad. d. Flasche	4 Akkumu- latoren	6 Akkumu- latoren
0,5 cm	—	3,7 cm	1,43 cm	11,6 cm	15,4 cm	20,3 cm
1,0	—	6,4	2,35	11,2	—	19,0
1,5	9,7 cm	10,5	3,15	11,0	13,8	19,0
2,0	14,0	5,7	3,9	5,7	13,5	17,6
2,5	17,2	4,4	4,6	4,4	—	—
3,0	12,1	3,6	4,0	3,4	5,6	12,3
4,0	8,2	2,95	3,4	2,95	4,1	7,3
5,0	6,4	—	—	—	—	—
6,0	5,6	2,90	3,1	2,90	3,5	5,6
10,0	4,57	—	—	—	—	—

7. Induktionsapparat.

An einem Ruhmkorffapparate mittlerer Größe (größte Funkenlänge 30 cm) wurden in folgender Weise Funkenmessungen vorgenommen. Die Stromzufuhr zur Primärrolle erfolgte *kurzdauernd, stoßweise* durch Öffnen und Schließen eines Metallstromschlüssels; der Wagnersche Hammer war auf *langsame* Schwingung gestellt; jeder Stromstoß veranlaßte daher nur 3 bis 4 Selbstunterbrechungen.

anordnung) für jede Spannungsleistung eine günstigste Elektrodengröße gibt, entsprechend der Kurvenspitze *M* in den Figuren. Da aber die *maximale* Spannungsleistung nicht immer die gleiche ist (Luftfeuchtigkeit etc.), so wären zur *jeweiligen* Erzielung *längster* Funken bei stromschwachen Maschinen Konduktorelektroden *variablen* Durchmessers anzubringen; dieselbe Wirkung üben tatsächlich die schon seit langen Zeiten auf die Konduktorelektroden aufgesetzten *verschieblichen* polierten Holzkugeln, wie sie bereits Winter an der Reibungsmaschine angewandt hat. Bei vielplattigen Maschinen und Induktionsapparaten sind diese unnötig und fehlen bei ihnen in der Tat, da hier die hinreichende Stromleistung auch an kleinen Elektroden lange Funken erzwingen läßt. Die praktische Erfahrung ist hier der Erkenntnis der Gründe lange vorausgeeilt.

Als größte Funkenlängen ergaben sich bei Speisung mit vier Akkumulatoren die Werte der sechsten Vertikalreihe in Tab. II (gestrichelter Kurvenzug in Fig. 6). Bei Speisung mit sechs Akkumulatoren erhielt ich die Werte der letzten Vertikalzeile (strichpunktierter Kurvenzug der Fig. 6).

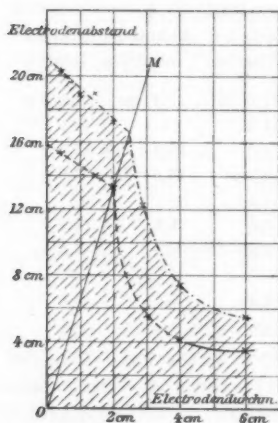


Fig. 6.

Die beobachteten Werte schließen sich, wie man sieht, den mit Influenzmaschinen gefundenen an; insbesondere ist für beide Stromquellen die Kurve *OM* gemeinsam.¹⁾

8. Hochspannungstransformator.

Es wurden schließlich bei möglichst symmetrischer Versuchsanordnung die maximalen Funkenlängen im Schlagraume des sekundären Stromkreises eines Hochspannungstransformators²⁾ gemessen. Durch die Primärspule wurde hierbei der oszillierende Entladungsstrom je einer einzigen Entladung der Außen-

belege zweier Schachtelbatterien (Kapazität je ca. 80000 cm) geschickt.³⁾ Die willkürlich variable Primärfunkenlänge (Elektrodenradius je 5 cm) zwischen den Batterieinnenbelegen gibt auch ein *relatives* Maß für die Amplituden der Potentialschwankungen an den Elektroden der Sekundärspule. Es ergab sich:

1) Die maximale Funkenlänge hängt wie bekannt bei Induktionsapparaten wesentlich von deren Bau und von der Art der Stromzufuhr und Unterbrechung im Primärstromkreise ab; bei anderer Unterbrechungsart als der von mir gewählten dürfte also auch die Linie *OM* eine etwas andere Lage erhalten. Die Messungen von Oberbeck, Klingelfuss u. a. lassen aber erkennen, daß auch für wesentlich andere Anregungsarten *qualitativ* an dem oben angegebenen typischen Bilde nichts geändert ist.

2) Der benutzte Paraffintransformator war derselbe, welchen ich bei Versuchen über Gleitfunkenbildung benutzt habe; vgl. Wied. Ann. 66. p. 1076. 1898.

3) Alle Tabellenangaben vorliegender Arbeit sind Mittelwerte aus je fünf Einzelbestimmungen.

Tabelle III.

Primärschlagweite in cm	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Durchmesser der Elektroden der Sekundärrolle	Größte Funkenlängen (in cm) zwischen den Polen der Sekundärrolle				
stumpfe Spitzen	2,22	4,72	6,79	8,6	9,9
0,5 cm	0,91	4,52	6,58	8,4	9,75
1,0	0,65	3,19	6,35	8,3	9,7
2,0	0,69	1,57	2,91	5,78	9,2
3,0	0,63	1,50	2,38	3,78	5,90
4,0	—	—	—	3,16	4,63
6,0	0,58	1,44	2,17	3,01	3,96

In Fig. 7 sind die Durchmesser der Sekundärspulenelektroden als Abszissen, die jeweilig für eine bestimmte Primärschlagweite erhaltenen größten Funkenlängen als Ordinaten eingetragen. Letztere gehören, wie der Anblick von Fig. 7 lehrt, auch wieder zwei verschiedenen (durch die hier gekrümmte Linie OM getrennten) Kurvensystemen an.

Die Messungen zeigen die *allgemeine Gültigkeit* des eingangs angegebenen Satzes über Funkenbildung für alle benutzten Stromquellen. In Diagrammen mit den Koordinaten: Elektrodenabstände

und Elektrodendurchmesser, gehören dementsprechend die Werte der Funkenlängen, welche je für bestimmte Spannungsdifferenz zu erzielen sind, zwei verschiedenen Kurvensystemen an.

Von besonderem Interesse ist in den Diagrammen der Verlauf der Kurve OM , welche die Gesamtheit aller derjenigen Schlagweiten und Elektrodengrößen umfaßt, für welche die Anfangsspannung *gleich* der Grenzspannung der Büschelentladung ist, d. h. den geometrischen Ort der Schnittpunkte gleichwertiger Kurven beider Kurvensysteme.

Sowohl für Gegenüberstellung von ausgedehnter *Platte* und von Kugelelektroden verschiedener Größe, als auch zwischen

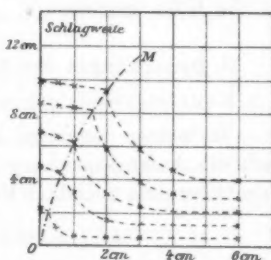


Fig. 7.

gleichen Kugelelektroden ist diese Kurve OM , soweit die Messungen bisher reichen, nahezu eine gerade Linie, vorausgesetzt, daß die größte Spannung langsam erreicht wird und dann während der Funkenbildung nahe konstant erhalten bleibt, wie dies aus Fig. 2, 3, 4 und 6 ersichtlich ist.

Bei anderer Art der Stromzufuhr wird sowohl die Anfangsspannung als auch die Grenzspannung der Büschelentladung geändert, der Verlauf von OM wird in den Diagrammen keine Gerade sein.

Dauert bei einzelnen Stromstößen die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden überhaupt nur *sehr* kurze Zeit (wie beim Paraffintransformator, vgl. Fig 7) oder geht sie schon während der Büschelentladung stark herunter (schwache Influenzmaschinen, Büschelbildung zwischen Elektroden mit *kleiner* Elektrodenkapazität, vgl. Fig. 5 Kurve OM_1), so erscheint OM konkav nach unten abgebogen. Die Grenzspannung der Büschelentladung ist also in diesen Fällen relativ zur Anfangsspannung in die Höhe gegangen.

II. Bemerkungen zur Kenntnis der Anfangsspannungen.

1. Kugelelektrode gegenüber ausgedehnter ebener Platte.

In meiner eingangs zitierten Arbeit ist angegeben, daß sich die Anfangsspannung für eine Kugel vom Durchmesser d gegenüber dem unendlich Fernen berechnen läßt nach der Formel

$$A_{f=\infty} = 300 \cdot d \left[96 + \frac{64}{\sqrt{d}} \right] \text{ Volt.}$$

Durch Kurven gleicher Anfangsspannung werden in den Diagrammen, wie gleichfalls schon früher bemerkt ist, und wie auch Fig. 3 erneut entnehmen läßt, auf Geraden durch den Koordinatenanfang Strecken von konstanten Verhältnissen abgeschnitten. Hieraus folgte, daß die Anfangsspannung A für *irgend* eine Schlagweite f gegeben sein muß durch die Gleichung

$$A = A_{f=\infty} \cdot \varphi \left(\frac{f}{d} \right),$$

wo $\varphi(f:d)$ eine noch unbekannte Funktion allein vom Verhältnisse $f:d$ bedeutet. Die Werte dieser Funktion müssen naturgemäß alle kleiner als Eins sein und für $f = \infty$ dem Werte 1 asymptotisch zustreben.

Die Angaben der Tab. I, dritte und vierte Vertikalzeile gestatten nun einzelne Werte von q für ein beträchtliches Intervall zu entnehmen, diese sind in folgender Tabelle [geordnet nach zunehmenden Werten von $(f:d)$] als „beobachtet“ eingetragen.

Aus Tabelle I				$f:d$	$q(f:d)$ beob.	$q(f:d)$ ber.
dritte Zeile		vierte Zeile				
d	f	d	f			
10	4,85	10	6,1	0,485	0,272	0,291
6	7,9			0,61	0,315	0,316
4	14,0	6	11,2	1,31	0,432	0,431
		4	21,9	1,87	0,500	0,497
3	26,8			3,50	0,618	0,609
		5,48	0,716	0,713		
				8,98	0,794	0,797

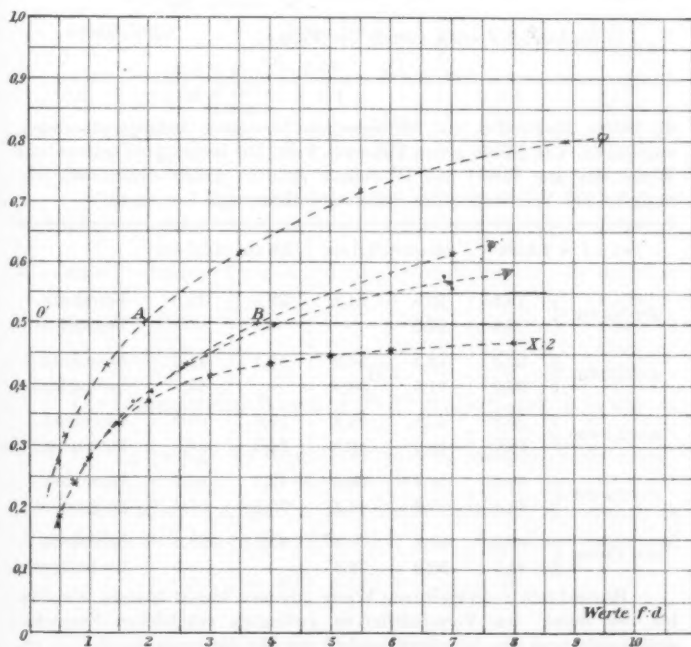


Fig. 8.

Die beobachtete Wertefolge $\varphi(f:d)$ ist in Fig. 8 als Kurve φ dargestellt, wobei die Werte von $(f:d)$ als Abszissen, $\varphi(f:d)$ als Ordinaten gewählt sind.

Die beobachtete Wertefolge $\varphi(f:d)$ läßt sich — mit Ausnahme des ersten Wertes — befriedigend wiedergeben durch die empirische Formel

$$\varphi(f:d) = \frac{(f:d) + 0,5}{(f:d) + 2,9},$$

man erhält mittels dieser Formel die in der letzten Tabellenspalte als „berechnet“ angegebenen Werte.¹⁾

2. Zwei gleiche Kugelelektroden mit entgegengesetzt gleichem Potential.

Haben beide Elektroden stets entgegengesetzt gleiches Potential, so ist natürlich die Anfangspotentialdifferenz zweier

1) Nachstehend seien mittels der Formel

$$A = 300 \cdot d \cdot \left[96 + \frac{64}{\sqrt{d}} \right] \cdot \frac{(f:d) + 0,5}{(f:d) + 2,9}$$

für einige Elektroden und Schlagweiten *berechnete* Anfangsspannungen angegeben. Die Ziffern geben Tausende Volt. Die beigelegten *beobachteten* Werte sind aus Tab. I und IV meiner zitierten Arbeit entnommen (abzüglich 1500 Volt wegen des Vorschaltfunken, vgl. l. c. p. 481).

	$f = 2,5 \text{ cm}$	5,0 cm	7,5 cm	10,0 cm	15,0 cm	
$d = 0,5 \text{ cm}$ {	19,5 19,6	22,8 22,3	24,2 —	25,0 —	25,9 —	berechnet beobachtet
$d = 1,0 \text{ cm}$ {	26,6 26,8	33,4 31,6	36,9 35,4	39,1 —	41,6 43,6	berechnet beobachtet
$d = 2,0 \text{ cm}$ {	35,8 38,3	47,1 46,3	54,2 50,8	59,0 55,0	65,2 64,9	berechnet beobachtet
$d = 3,0 \text{ cm}$ {	46,7 46,4	56,8 56,2	66,4 66,1	73,6 70,3	83,4 81,6	berechnet beobachtet
$d = 4,0 \text{ cm}$ {	49,0 49,9	64,8 65,9	76,4 75,9	85,3 —	98,2 —	berechnet beobachtet

Beobachtete und berechnete Werte stimmen soweit überein, als dies bei der durch den Vorschaltfunken bedingten erheblichen Versuchsunsicherheit und der Nichtberücksichtigung des Barometerstandes zu erwarten war.

unendlich ferner Kugeln im sonst unelektrischen Raume gleich dem doppelten Anfangspotential einer einzigen Kugel im unelektrischen Raume¹⁾, also ist für den hier vorliegenden Fall

$$A_{f=\infty} = 2.300 \cdot d \cdot \left[96 + \frac{64}{\sqrt{d}} \right] \text{ Volt.}$$

Da ferner auch für symmetrische Versuchsanordnung, wie sich aus Fig. 4 leicht entnehmen läßt, der Satz von der Konstanz der Streckenverhältnisse gilt, so ist

$$A = A_{f=\infty} \cdot \psi(f:d).$$

Nimmt man die zu den Funkenlängen Tab. II, Vertikalzeile 2 gehörige Spannung zu 119 000 Volt, die zu Zeile 3 gehörige zu 76 000 Volt an (diese Werte sind aus der Schlagweite zwischen großen Elektroden nach Heydweiller berechnet), so ergibt sich für $\psi(f:d)$ die nachstehend angegebene Wertefolge:

Aus Tabelle II				$f:d$	$\psi(f:d)$ beobachtet
zweite Zeile		dritte Zeile			
d	f	d	f		
10,0	4,59			0,459	0,171
		6,0	2,90	0,484	0,173
		4,0	2,95	0,733	0,247
6,0	5,6			0,937	0,271
		3,0	3,6	1,20	0,318
5,0	6,4			1,28	0,318
		2,5	4,4	1,76	0,371
4,0	8,2			2,05	0,387
		2,0	5,7	2,85	0,448
3,0	12,1			4,03	0,497
2,5	17,2			6,88	0,581
		1,5	10,5	7,00	0,560

Die beobachteten Werte $\psi(f:d)$ geben Kurve ψ in Fig. 8.

3. Zwei gleichgroße Kugelelektroden, von denen die eine abgeleitet ist.

Ausführliche Angaben für diesen vielfach untersuchten Fall finden sich bei A. Heydweiller l. c. Aus ihnen folgt, daß

$$A_{f=\infty} = 300 \cdot d \left[96 + \frac{64}{\sqrt{d}} \right] \text{ Volt}$$

1) Von dem relativ kleinen Unterschiede von positiver und negativer Anfangsspannung sei abgesehen.

ist, und daß auch hier wieder der Satz von der Konstanz der Streckenverhältnisse gilt.

Es ist also

$$A = A_{f=\infty} \cdot \chi(f:d).$$

Tabellarische Zahlenangaben, aus welchen sich χ leicht berechnen läßt, finden sich am zitierten Orte.¹⁾

In Fig. 8 sind in Rücksicht auf das Folgende die *halben* Werte von χ eingetragen (Kurve $\chi:2$).

4. Beziehung zwischen $\varphi(f:d)$ und $\psi(f:d)$.

Für eine Kugel vom Durchmesser d gegenüber einer Platte sei die Anfangspotentialdifferenz gleich A bei einer Schlagweite gleich f_1 . Die Entladung geht von der Kugelanode aus.

Genau die gleiche Feldverteilung herrscht aber, wie eine Betrachtung der bekannten sogenannten elektrischen Bilder lehrt, auch in der Nähe einer Anodenkugel, wenn ihr im sonst unelektrischen Raume eine zweite *gleichgroße Kugel im Abstände* $f_2 = 2f_1$ gegenübersteht mit entgegengesetzt gleichem Potentiale.

War A die Anfangspotentialdifferenz im ersteren Falle für die Schlagweite f_1 , so wird in letzterem Falle voraussichtlich $2A$ die Anfangspotentialdifferenz bei der Schlagweite $f_2 = 2f_1$ sein, d. h.

$$\varphi(f_1:d) = \psi(2f_1:d),$$

d. h. in Fig. 8 müssen zu jedem bestimmten Werte von $\varphi = \psi$ die zugehörigen Abszissen sich verhalten wie 1:2, z. B. $O'B = 2 \cdot O'A$.

Betrachtet man die Kurve φ , d. h. die für Kugel und Platte geltende, als die zuverlässiger beobachtete, und *konstruiert* mit Hülfe der abgeleiteten Beziehung die für symmetrische Versuchsanordnung zu erwartende Kurve, so erhält man die mit ψ' in Fig. 8 bezeichnete Kurve. Diese fällt in der Tat bis zu Werten $f_2:d = 3$ mit der beobachteten Kurve ψ nahe zusammen;

1) Nach den daselbst benutzten Bezeichnungen ist

$$\chi(f:d) = \frac{v}{(g_1 + g_2)r}.$$

erst für Werte $(f_2:d) > 3$ sind die beobachteten Schlagweiten wesentlich größer als zu erwarten wäre.¹⁾

5. Beziehung zwischen $\psi(f:d)$ und $\chi(f:d)$.

Für (relativ zum Elektrodendurchmesser) *kleine Schlagweiten* (kleines $f:d$) muß die Anfangspotentialdifferenz A unabhängig davon sein, ob die eine der Elektroden abgeleitet ist oder nicht, d. h. der in Fig. 8 durch die Kurven ψ und $\chi:2$ in seiner Abhängigkeit von $f:d$ dargestellte Ausdruck

$$\frac{A}{2.300 \cdot d \cdot \left(96 + \frac{64}{\sqrt{d}}\right)}$$

muß in beiden Fällen gleich werden.

Auf der Annahme, daß die Abweichungen zwischen ψ und $\chi:2$ für kleine Werte von $f:d$ (bis zum Betrage von $f:d$ gleich 0,6) *unwesentliche* sind und auf der Kenntnis der Kurve $\chi:2$ in Verbindung mit vergleichenden Schlagweitenmessungen beruhen die in der vorliegenden und der eingangs zitierten Arbeit angegebenen Absolutwerte von Potentialdifferenzen.

Dresden, den 15. Dezember 1902.

1) Bei gleicher Potentialdifferenz sind (für Anwendung von Influenzmaschine oder Induktorium) die Potentiale an beiden Schlagraumpolen doch nicht immer *genau* entgegengesetzt *gleich* (ungleiche Ausstrahlungsverluste, Isolation etc.). Die in vorliegender Arbeit gemessenen größten Funkenlängen der Kurve ψ gehören aber nach der Art der Beobachtung zu den Fällen *größter zufälliger Asymmetrie* der Potentialverteilung, sodaß doch die Kurve ψ' als die für entgegengesetzt *gleiche* Potentiale geltende angesehen werden kann.

(Eingegangen 17. Dezember 1902.)

4. *Über die Änderung der Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten mit der Temperatur; von Karl Tangl.*

(Aus einer der ung. Akad. d. Wissensch. am 26. Mai 1902 vorgelegten Abhandlung.)

Einleitung.

Aus den bisherigen Untersuchungen, namentlich jener von Fr. Ratz¹⁾, über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten geht unzweideutig hervor, daß der Clausius-Mossottische Ausdruck $\frac{D-1}{D+2} v$ (D = Dielektrizitätskonstante, v = spezifisches Volumen) von der Temperatur abhängt. Zweck vorliegender Untersuchung war diese Abhängigkeit in größeren Temperaturintervallen zu untersuchen, als es bisher geschah; das Temperaturgebiet sollte womöglich bis zur kritischen Temperatur ausgedehnt werden.

Auch aus einem anderen Gesichtspunkt ist es wünschenswert, die Dielektrizitätskonstante zwischen möglichst weiten Temperaturgrenzen zu kennen. Die Untersuchungen von Landolt und Jahn²⁾, Thwing³⁾, Drude⁴⁾ haben einen gewissen Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und der chemischen Konstitution vieler Flüssigkeiten ergeben. Vergleicht man die Dielektrizitätskonstanten aus diesem Gesichtspunkte, so ist es nicht gleichgültig, bei welcher Temperatur dies geschieht. Vielleicht sind in dieser Richtung weitere Erfolge zu erwarten, wenn die Vergleichung bei korrespon-

1) Fr. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**. p. 94. 1896; A. Palaz, Journ. d. Phys. **5**. p. 570. 1886; W. Cassie, Proc. Roy. Soc. **46**. p. 357. 1889; D. Negreano, Compt. rend. **114**. p. 345. 1892; Fr. Heerwagen, Wied. Ann. **48**. p. 35 u. 49. 1893; P. Drude, Wied. Ann. **59**. p. 17. 1896. Nach Abschluß vorliegender Arbeit P. Eversheim, Ann. d. Phys. **8**. p. 589. 1902.

2) H. Landolt u. H. Jahn, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**. p. 289. 1892.

3) Ch. B. Thwing, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**. p. 286. 1894.

4) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**. p. 267. 1897.

dierenden Temperaturen im Sinne van der Waals', oder speziell bei der kritischen Temperatur geschieht.

Außerdem hob Nernst¹⁾ den Parallelismus hervor, der zwischen der Dissoziationsfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten besteht, indem mit einer großen Dielektrizitätskonstante eine große Dissoziationsfähigkeit verbunden ist. Nun haben Walden und Centnerszwer²⁾ gezeigt, daß die Leitfähigkeit von Salzlösungen in SO_2 bei der kritischen Temperatur verschwindet; es verschwindet wahrscheinlich auch die Ursache, die die Dielektrizitätskonstante vergrößert und es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischer Konstitution deutlicher hervortritt, wenn man sie bei der kritischen Temperatur vergleicht.

Vorliegende Abhandlung enthält die bisherigen Resultate über die Änderung der Dielektrizitätskonstante von sechs Flüssigkeiten, von Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äther, und zwar von ca. 20° — 200° . Bei Äther also bis über die kritische Temperatur.

Versuchsanordnung.

Es wurde die Methode von Nernst angewendet. Nur die Form des dielektrischen Troges mußte geändert werden. Der dielektrische Trog bestand aus zwei konzentrischen Platinyzylindern; der äußere mit einem Durchmesser von 10 mm, der innere mit 8 mm. Der äußere war 30 mm, der innere 27 mm hoch. Zwischen die beiden Zylinder wurden sechs kleine Quarzkeile geschoben, um jede Änderung der relativen Lage der Zylinder, und damit eine Änderung der Kapazität zu verhüten. Diese Fixierung der beiden Zylinder gegeneinander erwies sich als ganz vorzüglich.

Dieser Kondensator kam in eine Glasröhre von 12 mm innerer Weite und 2 mm Wandstärke. Die Zuleitung zum Kondensator bestand aus zwei Platindrähten von 0,25 mm Dicke,

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**. p. 531. 1894; Theoret. Chem. 2. Aufl. p. 365. 1898.

2) P. Walden u. M. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**. p. 513. 1902.

die in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise durch das Glasrohr geleitet wurden. Die Glasröhre wurde so weit mit der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt, daß der Kondensator samt den Drähten ganz in die Flüssigkeit tauchte.

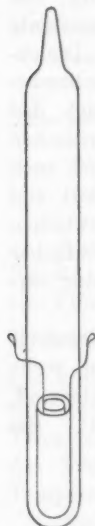


Fig. 1.

Die Röhre kam sodann in einen elektrischen Ofen. Derselbe bestand aus zwei konzentrischen Messingzylindern von 3 mm Wandstärke. Die Höhe des äußeren betrug 30 cm, sein Durchmesser 10 cm, die des inneren 24 cm, der Durchmesser 6 cm. Beide Zylinder waren mit Asbest umgeben, worauf der Heizdraht gewickelt wurde, sodaß beide Zylinderflächen vom Strom erwärmt wurden. Der innere Zylinder war unten mit Asbest, oben mit Glimmer verschlossen; der äußere unten und oben mit einer Metallplatte.

In die Mitte des inneren Zylinders wurde die ca. 16 cm lange Glasröhre mit dem Kondensator gesetzt. Vom Gebrauch eines Rührers wurde Abstand genommen, um bewegliche Teile in der Nähe des Kondensators zu vermeiden. Dagegen wurde die Anordnung des Heizdrahtes so lange geändert, bis die Temperatur im Ofen gleichmäßig wurde. Bei Zimmertemperatur kann die Verteilung der Temperatur als gleichmäßig angenommen werden. Bei höheren Temperaturen war die Verteilung folgende:

Temperatur unten	$t = 74,3^{\circ}$
„ in der Mitte	$t = 74,3$
„ oben	$t = 74,3$

Bei höherer Temperatur:

Temperatur unten	$t = 125,0^{\circ}$
„ in der Mitte	$t = 125,2$
„ oben	$t = 125,3$

Bei noch höherer Temperatur:

Temperatur unten	$t = 179,7^{\circ}$
„ in der Mitte	$t = 180,2$
„ oben	$t = 179,8$

Bei dieser Gleichmäßigkeit konnte ich um so mehr stehen bleiben, als die Temperatur bei den Versuchen mit einem Platinwiderstand gemessen wurde, der die mittlere Temperatur des Raumes gab.

Zur Temperaturmessung diente, wie schon oben erwähnt, ein 0,1 mm dicker reiner Platindraht, dessen Widerstand bestimmt wurde. Der Draht war auf einen Glimmerzylinder gewickelt, der ungefähr $\frac{2}{3}$ der Versuchsröhre umgab. Der Platindraht war an zwei dicke (2 mm) Kupferdrähte gelötet, die durch den Deckel des Ofens isoliert hindurchgeleitet wurden.

Der Widerstandsdraht war mit einem Geisslerschen Thermometer verglichen und kalibriert. Die Vergleichung ergab

$t = 21,5^\circ$	Widerstand $w = 12,331$ Ohm
$t = 74,7$	" $w = 14,114$
$t = 125,8$	" $w = 15,813$
$t = 180,8$	" $w = 17,594$

Aus diesen Werten ergibt sich vermitteltst der Methode der kleinsten Quadrate

$$w = 11,598 [1 + 0,002945 t - 0,0_6 4671 t^2].$$

Diese Formel stellt die Beobachtungen folgendermaßen dar:

t	w beob.	w ber.	ber.-beob
21,5	12,331	12,330	+0,001
74,7	14,114	14,119	-0,005
125,8	15,813	15,808	+0,005
180,8	17,594	17,596	-0,002

Ein anderer Draht ergab

$$w = 11,478 [1 + 0,002936 t - 0,0_6 4638 t^2]$$

mit folgender Fehlerverteilung:

t	w beob.	w ber.	beob.-ber.
21,4	12,198	12,197	+0,001
73,9	13,935	13,939	-0,004
124,8	15,589	15,585	+0,004
179,2	17,345	17,346	-0,001

Der Platinkondensator mußte von mehreren Gesichtspunkten aus untersucht werden. Nernst hob hervor, wie sehr die Angaben des Kondensators durch einen Isolator, z. B. Glas, in seiner Nähe beeinflußt werden. Ist der Kondensator mit einer Glasröhre umgeben, so treffen auch das Glas Kraftlinien, die in ihm verdichtet werden, wodurch die Kapazität vergrößert wird. Diese Vergrößerung hängt davon ab, wie die Kraftlinien das Glas treffen, außerdem von der Differenz der Dielektrizitätskonstante des Glases und der Flüssigkeit, in die der Kondensator taucht.

Um diesen Einfluß zu bestimmen, wurde die Kapazität des Kondensators frei in der Luft gemessen, hernach mit der Glasröhre umgeben und so gemessen. Dabei wurde wohl darauf geachtet, daß an den Zuleitungsdrähten nichts geändert wurde. Das Resultat von je sechs Messungen ist das folgende:

Frei in der Luft war die Kapazität äquivalent mit einer Verschiebung von 13,94 mm der Glasscheibe im Meßkondensator; mit der Glasröhre betrug die entsprechende Verschiebung 13,96 mm. Die Differenz der beiden Werte ist so gering, daß sie den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden kann.

Ferner mußte ich mich davon überzeugen, ob sich die Kapazität des Kondensators mit der Temperatur merklich ändert. Nimmt man den Ausdehnungskoeffizienten des Platins gleich 0,0,9, so bewirkt eine Erwärmung von 170° eine Vergrößerung der Kapazität um rund $\frac{1}{700}$. Die einzelnen Messungen der Kapazität zeigen aber bei höheren Temperaturen — wie später zu sehen — viel bedeutendere Schwankungen — bis ca. $\frac{1}{100}$ —, sodaß ich den besprochenen Einfluß der Temperatur ganz vernachlässigte, um so eher, als durch die Erwärmung die Dielektrizitätskonstante der Quarzkeile zwischen den beiden Belegungen abnimmt und dadurch die Kapazität wieder verkleinert wird. Tatsächlich konnte ich durch den Versuch keine Änderung der Kapazität des freien Kondensators (ohne Glasröhre) nachweisen.

Wurde dann der Kondensator in die Glasröhre getan, so änderte sich seine Kapazität ganz bedeutend mit der Temperatur. Die Beobachtung ergab:

$t = 18,0^{\circ}$	Kapazität = 21,16
$t = 100,0$	„ = 21,75
$t = 190,0$	„ = 23,03
$t = 250,0$	„ = 24,22

Die Größe der Kapazität ist in willkürlichen Einheiten angegeben, indem die Zahlen die Verschiebung der Glasplatte des Meßkondensators bedeuten. Es ist ersichtlich, daß die Kapazität mit der Temperatur ganz bedeutend zunimmt. Dies ist um so auffallender, indem bei Zimmertemperatur die Kapazität durch die Glasröhre gar nicht vergrößert wird und der freie Kondensator seine Kapazität mit der Temperatur nicht merklich ändert. Es ist noch zu bemerken, daß ich mich durch direkte Versuche davon überzeuge, daß die Kapazität der Zuleitung durch die Temperaturerhöhung nicht beeinflußt wird. Die besprochene Änderung der Kapazität des Kondensators in der Glasröhre kann also nicht der Änderung der Dielektrizitätskonstante des Glases zugeschrieben werden. Nun wird aber bekanntlich das Glas bei höherer Temperatur merklich leitend, wodurch die beobachtete Vergrößerung der Kapazität leicht erklärlich wird.

Nach vielen vergeblichen Versuchen umging ich diese Schwierigkeit in der Weise, daß ich eine schwer schmelzbare Kaliglasröhre nahm. Mit dieser Glasröhre erhielt ich folgendes:

$t = 18^\circ$	Kapazität = 20,08
$t = 130$	„ = 20,06
$t = 198$	„ = 20,05
$t = 240$	„ = 20,38
$t = 300$	„ = 21,83

Bis 200° ist also der Kondensator unbedenklich zu gebrauchen.

Es ist noch zu bemerken, daß die Zuleitung zum Platin-kondensator aus dünnen Kupferdraht bestand, der durch den Deckel des Ofens isoliert geführt wurde. Derselbe war mit den in Fig. 1 sichtbaren Ösen verbunden.

An eine absolute Bestimmung war bei dieser Anordnung nicht zu denken. Der Kondensator wurde mit zwei bekannten Flüssigkeiten kalibriert und zwar mit Luft und Benzol. Bedeuten s_0 bez. s_e die Verschiebung der Glasplatte, wenn der Kondensator mit Luft bez. mit Benzol gefüllt ist, ferner s die der Versuchsflüssigkeit entsprechende Verschiebung, so ist

$$D = \frac{s - s_0}{s_e - s_0} (D_e - 1) + 1,$$

wo D_c die Dielektrizitätskonstante des Benzols, D aber jene der Versuchsflüssigkeit ist. Für Benzol verwendete ich durchweg den Wert von Turner¹⁾, nämlich $D_c = 2,289$ bei 18° .

Sowohl s_0 als auch s_c wurden nach jeder Versuchsreihe bestimmt; beide Werte zeigten merkliche Schwankungen, so jedoch, daß die Differenz $s_c - s_0$ konstant blieb. So ergab sich z. B.

s_0	s_c mit Benzol bei 20°	$s_c - s_0$
19,05	32,40	13,35
19,40	32,77	13,37
19,27	32,60	13,33
19,90	33,24	13,34

Es änderte sich also von einer Versuchsreihe zur anderen nur die Kapazität der Zuleitung, während die Kapazität des Kondensators selbst konstant blieb.

Die Genauigkeit der Messungen hängt in erster Reihe von der Genauigkeit ab, mit welcher die Glasplatte des Meßkondensators auf das Telephonminimum eingestellt werden kann. Die einzelnen Einstellungen zeigten höchst selten Abweichungen von 0,2 mm; im Durchschnitt betrug die maximale Abweichung 0,1 mm. Die Größe der Verschiebung der Glasplatte ergibt sich als die Differenz von zwei Einstellungen; die einzelnen Werte der Verschiebung weichen also höchstens mit 0,2 mm voneinander ab; die größte Abweichung vom Mittelwerte ist also 0,1 mm im Durchschnitt (in sehr seltenen Fällen 0,2 mm). Die Verschiebung selbst lag zwischen 32 und 62 mm.

Was die Temperaturmessung anbelangt, so entsprach einem Skalenteil der Wheatstoneschen Brücke bei 18° eine Änderung von $1,4^\circ$ C., bei 180° $2,5^\circ$ C. Da an der Brücke 0,1 noch gut ablesbar war, konnte die Temperatur bei 18° bis auf $0,14^\circ$, bei 180° bis auf $0,25^\circ$ genau abgelesen werden.

Die Glasplatte des Meßkondensators wurde sorgfältig kalibriert.

Die Zimmertemperatur zeigte Schwankungen von einigen Graden, infolge dessen die Dielektrizitätskonstante der Glasplatte Änderungen von einigen Tausendsteln unterworfen war. Da die Feststellung der Temperatur der Glasplatte mit

1) B. Bernard Turner, Zeitschr. f. phys. Chem. 35. p. 385. 1900.

Schwierigkeiten verbunden ist, außerdem die entsprechende Korrektur an der Grenze der Beobachtungsfehler liegt; ließ ich die Korrektur ganz weg.

Die untersuchten Flüssigkeiten waren von Kahlbaum bezogen.

Versuchsergebnisse.

1. Benzol.

Das Präparat wurde mit Phosphorpentoxyd getrocknet, dann destilliert.

Die Flüssigkeit wurde mehreremals auf dieselbe Temperatur gebracht. War die Temperatur konstant, so wurden sechs Messungen ausgeführt. Diese gaben einen Mittelwert, der in den folgenden Tabellen als *eine* Beobachtung gilt. Die Beobachtung ergab.

<i>t</i>	<i>D</i>	Mittel	<i>t</i>	<i>D</i>	Mittel	<i>t</i>	<i>D</i>	Mittel
20,0	2,285	2,285		2,080			1,963	
	2,181		129,0	2,082	2,075	182,0	1,970	2,966
74,0	2,186	2,181		2,064			1,955	
	2,176							

Aus den Mittelwerten wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Formel berechnet:

$$D = 2,322 [1 - 0,000794 t - 0,0,259 t^2],$$

die die Beobachtungen mit folgender Fehlerverteilung wiedergibt.

<i>t</i>	<i>D</i> beob.	<i>D</i> ber.	beob.-ber.
20,0	2,285	2,285	0,000
74,0	2,181	2,182	-0,001
129,0	2,075	2,074	+0,001
182,0	1,966	1,966	0,000

D ändert sich beinahe linear mit der Temperatur, wie auch aus Fig. 2 ersichtlich.

Zur Prüfung der Clausius-Mossottischen Formel wurden die von Young¹⁾ angegebenen Werte der spezifischen Volumina verwendet. Folgende Tabelle gibt das Resultat:

1) S. Young, Phil. Mag. 33. p. 153. 1892.

t	D	$\frac{D-1}{D-2}$	v	$\frac{D-1}{D+2} v$
0	2,322	0,3059	1,1110	0,3398
50	2,223	0,2905	1,2809	0,3430
100	2,131	0,2738	1,2614	0,3454
150	2,032	0,2560	1,3678	0,3501
200	1,029	0,2365	1,5146	0,3581

Die Clausius-Mossottische Konstante wächst ganz deutlich mit der Temperatur, wie es schon von Ratz gefunden wurde.

Für den Temperaturkoeffizienten $1/D \partial D/\partial t$ des Benzols fanden verschiedene Beobachter folgende Werte:

Negreano	zwischen	5—40°	—0,001 21
Cassie	bei	20°	—0,001 10
Palaz	zwischen	16—47°	—0,001 28
Ratz	"	5—30°	—0,000 698
Tangl	bei	20°	—0,000 804

Nimmt man die Kleinheit der beobachteten Änderungen in Betracht, so ist die Übereinstimmung mit dem Werte von Ratz annehmbar.

2. Toluol.

Die Reinigung geschah so wie bei Benzol.

t	D	Mittel	t	D	Mittel
20,0	2,379	2,385	127,0	2,155	2,152
	2,389			2,149	
	2,387			2,040	
74,0	2,260	2,256	181,0	2,035	2,038
	2,252				

Daraus

$$D = 2,430 [1 - 0,000977 t + 0,00463 t^2]$$

mit folgender Fehlerverteilung:

t	D beob.	D ber.	beob.-ber.
20,0	2,385	2,383	+0,002
74,0	2,256	2,261	—0,005
127,0	2,152	2,147	+0,005
181,0	2,036	2,038	—0,002

Die spezifischen Volumina sind nur zwischen 0 und 100° bestimmt und in die empirische Formel zusammengefaßt (Tabellen von Landolt und Börnstein):

$$v = v_0 (1 + 0,001028 t + 0,0_6 1779 t^2),$$

$$v_0 = 1,1336.$$

Damit berechnet sich:

t	D	$\frac{D-1}{D+2}$	v	$\frac{D-1}{D+2} \cdot v$
0	2,430	0,3228	1,1336	0,3659
50	2,315	0,3047	1,1970	0,3648
100	2,204	0,2864	1,2700	0,3638

Die Clausius-Mossottische Formel ist zwischen 0—100 nahezu konstant; die ganze Änderung beträgt 0,6 Proz.

Für den Temperaturkoeffizienten fanden:

Palaz	zwischen	4—45°	—0,001 17
Negreano	„	6—30°	—0,001 53
Ratz	„	0—30°	—0,000 921
Tangl	bei	15°	—0,009 077

3. Metaxylol.

Die Reinigung geschah so wie bei Benzol.

t	D	Mittel	t	D	Mittel
20,0	2,382	2,378	127,0	2,159	2,168
	2,372			2,182	
	2,379			2,158	
	2,288			2,171	
74,0	2,267	2,273	181,0	2,068	2,060
	2,266			2,056	
	2,273			2,056	

Daraus berechnet sich:

$$D = 2,417 [1 - 0,000796 t - 0,0_6 1074 t^2],$$

welche Formel folgende Fehlerverteilung gibt:

t	D beob.	D ber.	beob.-ber.
20,0	2,378	2,378	0,000
74,0	2,273	2,273	0,000
127,0	2,168	2,168	0,000
181,0	2,060	2,060	0,000

Übrigens stellt die lineare Formel:

$$D = 2,418 [1 - 0,000817 t]$$

die Beobachtung vorzüglich vor, wie aus der nächsten Tabelle ersichtlich:

t	D beob.	D ber.	beob.-ber.
20,0	2,378	2,379	-0,001
74,0	2,273	2,272	+0,001
127,0	2,168	2,167	+0,001
181,0	2,060	2,061	-0,001

Zur Prüfung des Clausius-Mossottischen Ausdruckes entnahm ich aus Landolt und Börnsteins Tabellen:

$$v = v_0 [1 + 0,00094866 t + 0,0,09746 t^2 + 0,0,51933 t^3],$$

$$v_0 = 1,1390.$$

Obige Formel ist zwischen 16—131° gültig. Damit erhält man:

t	D	$\frac{D-1}{D+2}$	v	$\frac{D-1}{D+2} v$
0	2,417	0,3208	1,1390	0,3654
50	2,320	0,3056	1,1965	0,3656
100	2,222	0,2894	1,2640	0,3658
180	2,162	0,2792	1,3112	0,3661

Die ganze Änderung von 0—130° beträgt nur 0,2 Proz.

Über den Temperaturkoeffizienten fand ich keine Angaben in der Literatur.

4. Schwefelkohlenstoff.

Das Präparat wurde mit Quecksilber geschüttelt, bis das Quecksilber keine Spur einer Trübung zeigte. Dann wurde die Flüssigkeit über Chlorcalcium destilliert. So erhielt ich:

<i>t</i>	<i>D</i>	Mittel	<i>t</i>	<i>D</i>	Mittel
20,0	2,623	2,626	127,0	2,348	2,387
	2,629			2,326	
74,0	2,488	2,484	181,0	2,179	2,176
	2,480			2,173	

und

$$D = 2,676 [1 - 0,000977 t + 0,0,463 t^2],$$

welche Formel die Beobachtungen folgenderweise darstellt:

<i>t</i>	<i>D</i> beob.	<i>D</i> ber.	beob.-ber.
20,0	2,626	2,626	0,000
74,0	2,484	2,484	0,000
127,0	2,387	2,337	0,000
181,0	2,176	2,176	0,000

Die Werte der spezifischen Volumina der nächsten Tabelle entnahm ich einer Abhandlung von Battelli¹⁾ (δ = Dichte):

<i>t</i>	<i>D</i>	$\frac{D-1}{D+2}$	δ	$\frac{D-1}{D+1} \cdot \frac{1}{\delta}$
0	2,676	0,3584	1,2930	0,2772
50	2,548	0,3404	1,2220	0,2785
100	2,413	0,3202	1,1410	0,2806
150	2,269	0,2973	1,0410	0,2855
200	2,118	0,2715	0,9290	0,2922

Der Temperaturkoeffizient ist nach

Palaz	zwischen	3—17°	— 0,000 723
Cassie	bei	20°	— 0,004 000
Ratz	zwischen	5—37°	— 0,000 966
Tangl	bei	20°	— 0,000 915

5. Chloroform.

Das Präparat wurde über Chlorcalcium destilliert. Da sich die Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur stärker ändert, wurden die Temperaturintervalle enger genommen.

1) A. Battelli, Ann. de chim. et phys. 9. p. 408. 1896.

Die Dielektrizitätskonstante ist auch empfindlicher gegen die Temperatur, es war deshalb angezeigt bei einer Temperatur mehr Beobachtungen auszuführen.

t	D	Mittel	t	D	Mittel
22,0	4,817	4,823	141,0	3,314	3,318
	4,825			3,333	
	4,823			3,308	
	4,828			3,315	
55,0	4,279	4,298	181,0	2,905	2,919
	4,304			2,918	
	4,294			2,935	
	4,313			2,918	
99,0	3,705	3,723			
	3,716				
	3,741				
	3,731				

Daraus berechnet sich:

$$D = 5,265 [1 - 0,00410t + 0,00001510t^2 - 0,0,3329t^3]$$

mit folgender Fehlerverteilung:

t	D beob.	D ber.	beob.-ber.
22,0	4,823	4,826	-0,003
55,0	4,298	4,288	+0,010
99,0	3,723	4,736	-0,013
141,0	3,318	3,309	+0,009
181,0	2,919	2,921	-0,002

Die Clausius-Mossottische Formel konnte ich nur zwischen 0 und 63° untersuchen, da ich nur in diesem Intervall Angaben über das spezifische Volumen fand. Aus Landolt und Börnstein:

$$v = v_0 [1 + 0,00110715t + 0,0,46647t^2 - 0,0,174328t^3],$$

$$v_0 = 0,65515.$$

Mit diesen Werten findet man:

t	D	$\frac{D-1}{D+2}$	ν	$\frac{D-1}{D+2} \nu$
0	5,265	0,5871	0,6552	0,3846
20	4,863	0,5629	0,6708	0,3775
40	4,517	0,5397	0,6883	0,3715
60	4,218	0,5175	0,7072	0,3660

Der Temperaturkoeffizient nach Beobachtungen von

Ratz zwischen 0–30° – 0,003 762

Tangl bei 20° – 0,003 83

6. Äthyläther.

Die Beobachtungen konnten bis zur kritischen Temperatur ausgedehnt werden.

Die Flüssigkeit wurde mehreremals mit Quecksilber geschüttelt, dann über Chlorcalcium unter Ausschluß der Belichtung destilliert. Die Beobachtungen ergaben:

t	D	Mittel	t	D	Mittel
18,0	4,363	4,360	154,0	2,472	2,467
	4,357			2,463	
	4,363			2,467	
	4,353			2,331	
	4,363			2,317	
50,0	3,812	3,807	166,0	2,318	2,322
	3,805		177,0	2,167	2,170
	3,810			2,171	
	3,803			2,172	
	3,235			2,010	
91,0	3,238	3,229	186,0	2,006	2,006
	3,235			2,002	
	3,214				
	2,783				
	2,765				
130,0	2,770	2,772			
	2,769				

Die Beobachtungen wurden bis 199,0° fortgesetzt. Bei sehr langsamer Erwärmung verschwand der Meniskus bei 193,8°. Bis 199° ergab die Beobachtung folgendes:

<i>t</i>	<i>D</i>	Mittel	<i>t</i>	<i>D</i>	Mittel
190,1	1,908	1,917	195,7	1,625	1,621
	1,924			1,615	
	1,760			1,623	
198,2	1,742	1,760	199,0	1,549	1,539
	1,777			1,520	
				1,548	

Auf die oben bezeichneten Temperaturen wurde die Flüssigkeit nur durch Erwärmung, nie durch Abkühlung gebracht. Die Beobachtungen zeigen ganz deutlich, daß die Dielektrizitätskonstante bis 199° fortwährend abnimmt, obgleich der Meniskus schon bei 193,8° verschwunden und die Röhre scheinbar mit einer homogenen Masse gefüllt war. Diese Beobachtung ist im besten Einklange mit der Tatsache, daß die Masse im Rohre nach dem Verschwinden des Meniskus nicht homogen ist, was neuerdings Galitzine¹⁾ durch den optischen Brechungsindex bestätigen konnte. Unten ist die Masse dichter als oben.

Wurde nun der Äther von 199° abgekühlt, so nahm die Dielektrizitätskonstante ganz andere Werte an und zwar:

<i>t</i>	<i>D</i>	Mittel	<i>t</i>	<i>D</i>	Mittel
199,0	1,549	1,539	191,6	1,731	1,753
	1,520			1,806	
	1,548			1,721	
194,5	1,516	1,529	189,4	1,944	1,929
	1,543			1,914	
192,6	1,514	1,530			
	1,546				

Bei 186° fiel der Wert der Dielektrizitätskonstante mit jener der ersten Tabelle zusammen. Übrigens ist schon bei 189,5° die Dielektrizitätskonstante bei aufsteigender Temperatur 1,930, bei absteigender 1,924. Die Differenz kann sehr wohl aus Beobachtungsfehlern entspringen.

¹⁾ B. Galitzine, Congrès internat. de phys. 3. p. 668. 1900.

Aus der Tabelle sieht man, daß die Dielektrizitätskonstante denselben Wert behält, wenn der Äther von 199° bis zur kritischen Temperatur abgekühlt wird. Bei $193,6$ war noch keine Spur einer Meniskusbildung; die ersten Spuren zeigten sich bei $193,3$.

Es fragt sich nun, ob die dielektrische Konstante oberhalb $199,0$ nicht noch kleinere Werte angenommen hätte. Es wäre gewiß wünschenswert gewesen, bei noch höheren Temperaturen Messungen auszuführen. Ich wollte aber die Röhre nicht der Gefahr einer Explosion aussetzen. Außerdem zeigt der Verlauf der Dielektrizitätskonstante von $193,2$ — $199,0^{\circ}$, daß der minimale Wert bei 199 höchst wahrscheinlich sehr nahe erreicht ist. Legt man nämlich durch die Punkte $193,2$, $195,7$ und $199,0$ eine Parabel, so liegt deren Scheitel bei $199,8$ und der Wert der Konstante ist dort gleich $1,536$ als nur um $0,003$ kleiner als der bei 199° beobachtete. Deshalb nahm ich den Wert der kritischen Dielektrizitätskonstante gleich dem Mittelwerte aus den bei der Abkühlung beobachteten Werten, nämlich $1,533$.

Die Frage soll in einer nächsten Arbeit genauer untersucht werden, wo auch der Dampfraum auf sein dielektrisches Verhalten geprüft werden soll.

Nach diesen Bemerkungen ist also die erste Tabelle folgenderweise zu vervollständigen:

t	D
186,0	2,006
189,4	1,929
191,6	1,753
193,3	1,533

$193,3$ ist als kritische Temperatur angenommen, wo die ersten Spuren der Kondensation bei langsamer Abkühlung auftraten. Bei langsamer Erwärmung schwand der Meniskus bei $193,8$. Der angegebene Wert der kritischen Temperatur stimmt sehr gut mit dem von anderen beobachteten Werten. (Ramsay und Young: $194,4$; Schmidt: $193,7$; Galitzine: $191,8$ und $193,7$; Battelli: $197,0$.)

Die spezifischen Volumina entnahm ich der Abhandlung Youngs.¹⁾ Mit diesen erhält man:

t	D	$\frac{D-1}{D+2}$	v	$\frac{D-1}{D+2} v$
18	4,860	0,5283	1,3981	0,7386
40	3,966	0,4972	1,4507	0,7212
60	3,652	0,4692	1,5039	0,7056
80	3,375	0,4435	1,5639	0,6936
100	3,122	0,4143	1,6378	0,6783
120	2,890	0,3865	1,7343	0,6703
140	2,658	0,3559	1,8547	0,6602
160	2,408	0,3194	2,029	0,6482
180	2,124	0,2725	2,340	0,6378
190	1,885	0,2278	2,700	0,6150
krit.	1,533	0,1509	4,065	0,6132

Der Temperaturkoeffizient ist nach

Ratz	zwischen	0—30°	0,004 59
Tangl	bei	20°	0,004 30.

Will man die Maxwellsche Beziehung ($n_{\infty}^2 = D$, n_{∞} gleich Brechungsindex für unendlich lange Wellen) in der Weise prüfen, daß man n_{∞} mittels der Cauchyschen Formel aus dem optischen Brechungsindex extrapoliert, so findet man die Beziehung bei keinem der untersuchten Flüssigkeiten befriedigt. Für mittlere Temperaturen findet man eine solche Prüfung in der Abhandlung von Ratz. Bei höherer Temperatur konnte ich die Beziehung nur bei Äther prüfen. Nach Kundts Beobachtungen ist bei 15° $n_{\infty}^2 = 1,820$, während $D = 4,412$. Bei der kritischen Temperatur ist nach Galitzine²⁾ $n = 1,12$ für die rote Lithiumlinie; also $n^2 = 1,25$, während $D = 1,533$. D ist also bei der kritischen Temperatur noch immer größer als n_{∞}^2 , obgleich die Differenz bedeutend kleiner geworden ist.

Die Resultate sind in Figg. 2 und 3 graphisch dargestellt. Die Konstante von Benzol, Toluol, Xylol wird sehr nahe

1) S. Young, l. c.

2) B. Galitzine, l. c.

durch eine gerade Linie dargestellt; bei Schwefelkohlenstoff ist die Krümmung schon merklich. Äther hat eine Inflexion um 150° herum, der Temperaturkoeffizient hat hier ein Minimum. Ähnlich ist die Kurve von Chloroform, die bei 180° eben in die Inflexion tritt. Wahrscheinlich hat Wasser auch einen Inflexionspunkt; von $0-76^{\circ}$ ist seine Kurve stark konvex

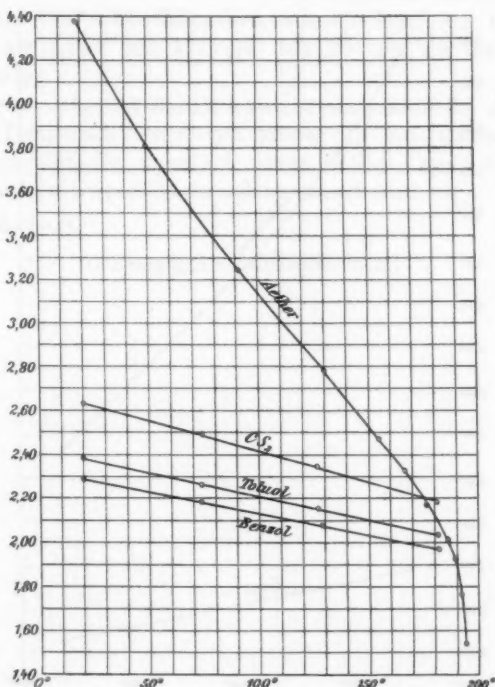


Fig. 2.

gegen die Temperaturachse, doch ist es wahrscheinlich, daß die Konstante des Wassers in der Nähe der kritischen Temperatur stark abnimmt, sodaß die Kurve gegen die Temperaturachse konkav wird. Es scheint dies ein allgemeines Verhalten wenigstens jener Flüssigkeiten zu sein, die von Maxwells Regel stark abweichen.

Zusammenfassung.

Die Resultate der Untersuchung sind kurz folgende:

1. Die Dielektrizitätskonstante von Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform konnte von 20—180° C. bestimmt werden; jene von Äther bis zur kritischen Temperatur.

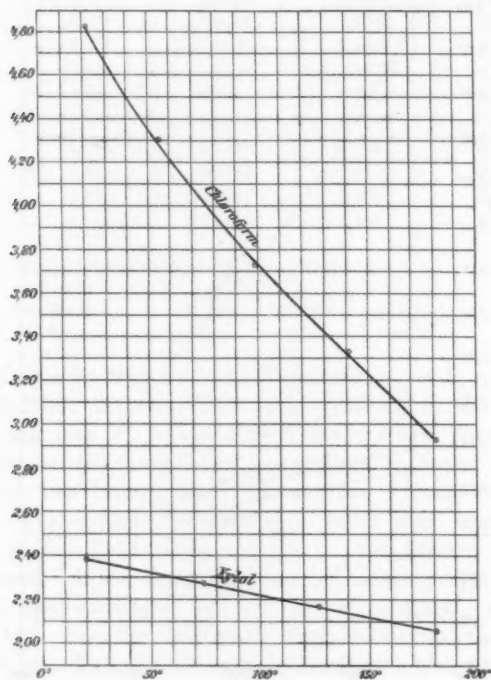


Fig. 8.

Die Konstante der ersten fünf Flüssigkeiten ist durch eine empirische Formel gut darstellbar.

2. Die Konstante des Äthers fällt rapid in der Nähe der kritischen Temperatur. Wird Äther über die kritische Temperatur 193,8 erwärmt, so fällt die Konstante noch bis 199°; bei darauffolgender Abkühlung behält die Konstante ihren

Wert bis zur kritischen Temperatur. Diese Beobachtung ist im Einklange damit, daß die Masse nach dem Verschwinden des Meniskus nicht homogen ist.

3. Die Clausius-Mossottische Formel gibt nur für Xylol einen konstanten Wert und zwar von 0—130°; bei Benzol nimmt sie mit 5,4 Proz., bei Schwefelkohlenstoff ebenfalls mit 5,4 Proz. zu von 0—200°; bei Toluol nimmt sie mit 0,6 Proz. ab von 0—100°; bei Chloroform mit 4,8 Proz. von 0—60°, endlich bei Äther mit 17 Proz. von 20° bis zur kritischen Temperatur.

4. Für Äther ist die Dielektrizitätskonstante bei der kritischen Temperatur bedeutend größer als das Quadrat des Brechungsindex für unendlich lange Wellen, wenn letzterer mit Cauchys Dispersionsformel berechnet wird.

Budapest.

(Eingegangen 24. Dezember 1902.)

5. Apparate zur Verflüssigung von Luft und Wasserstoff;

von K. Olszewski.

(Aus dem „Bulletin International de l'Académie des Sciences“ in Krakau,
Dezemberheft 1902, Sitzung vom 1. Dezember.)

Zwei Luftverflüssigungsapparate haben in neuester Zeit Eingang in die wissenschaftlichen Laboratorien gefunden: der Apparat von Linde und der von Hampson. Nach meinen Erfahrungen, die ich mit den beiden Apparaten gemacht habe, eignet sich der letztere besser zum Gebrauch im Laboratorium. Der Lindesche Apparat mit seinem schweren und komplizierten Bau funktioniert nur langsam und bietet solche Schwierigkeiten beim Gebrauch, daß manche Laboratorien, welche ihn besitzen, ihn gar nicht oder doch nur selten gebrauchen. Die zweistufige Expansion, das Verstopfen der Ventile mittels festwerdenden Kohlendioxyds sowie das Abkühlen der Luft mittels eines Chlorcalcium-Eisgemisches erschweren den Gebrauch des Apparates in Laboratorien. Hampsons Apparat dagegen zeichnet sich durch einen sehr leichten und einfachen Bau aus. Die einstufige Expansion, der Ausschluß von Kühlmitteln, vom Wasser abgesehen, welches zum Abkühlen des Kompressors dient, die vollkommene Zirkulation der Luft und deren vollständige Befreiung von Kohlendioxyd, ein überaus schnelles und sicheres Funktionieren — dieses sind die Vorzüge des Hampsonschen Apparates.¹⁾ In diesem Apparat beginnt nach meiner Erfahrung das Verflüssigen der Luft in ca. 10 Min. nach dem Beginn der Expansion, und die Menge der verflüssigten Luft beträgt etwa 1 Liter in einer Stunde beim Verbrauch von sechs Pferdekraften. Im Lindeschen Apparat (kleinstes Modell) beginnt die Verflüssigung im besten Falle²⁾ nach 2—3 Stunden. Bevor also im Lindeschen

1) Derselbe wurde in englischer Sprache von M. W. Travers (The experimental Study of Gases p. 190. London 1901) beschrieben.

2) Der Apparat versagt zuweilen gänzlich.

Apparate die Verflüssigung beginnt, kann man mittels des Hampsonschen 2—3 Liter flüssiger Luft erhalten.

Aus dem obigen geht hervor, daß für gewöhnliche Zwecke, wenn es sich z. B. um Verflüssigung von 3—6 Liter Luft pro Tag handelt, sich der Hampsonsche Apparat ausgezeichnet eignet. Die von mir konstruierten und unten beschriebenen zwei Luftverflüssigungsapparate, die als Modifizierungen des Hampsonschen Apparates anzusehen sind, eignen sich besonders in folgenden Spezialfällen: der erste in dem Falle, wo es sich darum handelt, in derselben Zeit, beim Gebrauch desselben Kompressors und derselben motorischen Kraft, die doppelte Menge von flüssiger Luft zu erhalten, als es mittels des Hampsonschen Apparates möglich ist; der andere, welcher sehr klein und von sehr einfachem Bau ist, zur Demonstration der Verflüssigung während einer Vorlesung.

Apparat zur Darstellung von größeren Mengen flüssiger Luft.

Der in Fig. 1 abgebildete Apparat besteht aus drei Teilen: aus zwei Hampsonschen Regeneratoren gg und bb , die in passenden Blechgefäßen untergebracht sind, sowie aus dem Kühler ee , welcher zur Aufnahme des Kühlmittels dient. Die Luft gelangt aus dem Kompressor durch einen Hochdruckreiniger, welcher mit Kalihydratstücken gefüllt ist, mittels der Kupferröhre a in den Regenerator bb , welcher aus zwei Kupferröhren c_1 und c_2 besteht, die parallel auf einem zylindrischen Holzstab aufgewickelt sind und die Spirale bb bilden. Die oberen Enden dieser Röhren sind mittels d_1 mit dem Schlangenhohr ff verbunden, welches sich in dem Blechgefäße ee befindet; dieses Gefäß wird mit dem Kohlensäure-Äthergemische angefüllt. Aus dem Kühler gelangt die Luft durch die Röhre d_2 in den zweiten Regenerator, der ebenfalls aus zwei Kupferröhren h_1 h_2 besteht, die um eine Neusilberöhre gewickelt sind. Die unteren Enden dieser Röhren h_1 h_2 sind mit dem Ventil i verbunden, durch welches die Luft in das Blechgefäß gelangt, welches den Regenerator gg umgibt. Zeigt das an passender Stelle angebrachte Manometer an, daß der Luftdruck im Apparate auf 200 Atm. gestiegen ist, dann öffnet man das Ventil i , indem man das hölzerne Griffrad k dreht. Die

expandierte und abgekühlte Luft streicht zwischen den Windungen des Regenerators *gg* hindurch und gelangt durch die Röhre *mm* in den Regenerator *bb*, aus welchem sie in einen mit gelöschtem Kalke gefüllten Niederdruckreiniger und schließlich in den Kompressor zurückkehrt. Ein Glycerinmanometer *y*, welches mittels *pp* mit der Röhre *nn* kommuniziert, dient zur

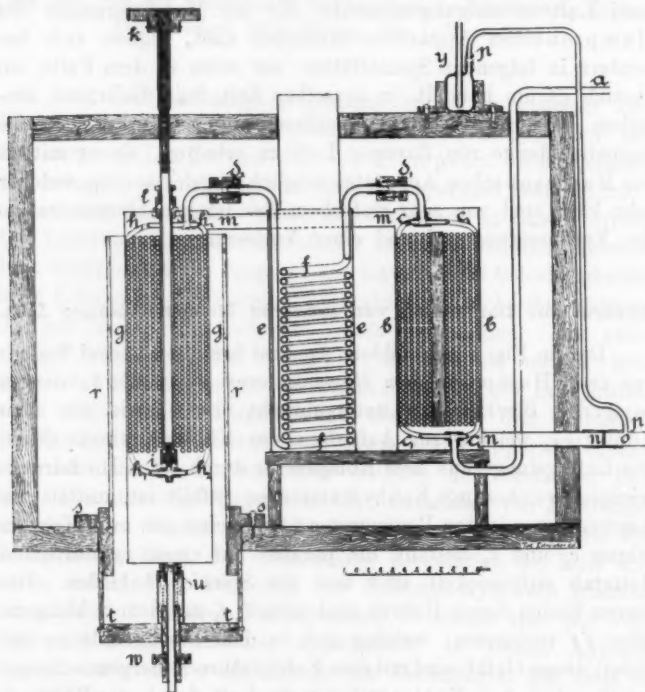


Fig. 1.

Apparat zur Verflüssigung größerer Luftmengen (vertikaler Durchschnitt).

Regulierung der Expansion. Nach Verlauf von 5 Min. nach dem Beginn der Expansion beginnt die Luft sich zu verflüssigen und kann in Intervallen von je etwa 5 Min. abgelassen werden, indem man das Ventil *u* mittels des Griffkrädchens *w* öffnet. Der ganze Apparat ist in einer Holzkiste untergebracht und mit Wolle behufs Isolierung der umgebenden Luft bepackt.

In der Fig. 1 sind alle drei Gefäße in einer Ebene dargestellt, um die Zirkulation der Luft besser ersichtlich zu machen; in Wirklichkeit jedoch sind die Gefäße so angeordnet, wie es die Fig. 2 in horizontaler Projektion zeigt.

Dieser Apparat kann auch ohne Kältegemisch angewendet werden und er liefert in solchem Falle keine schlechteren

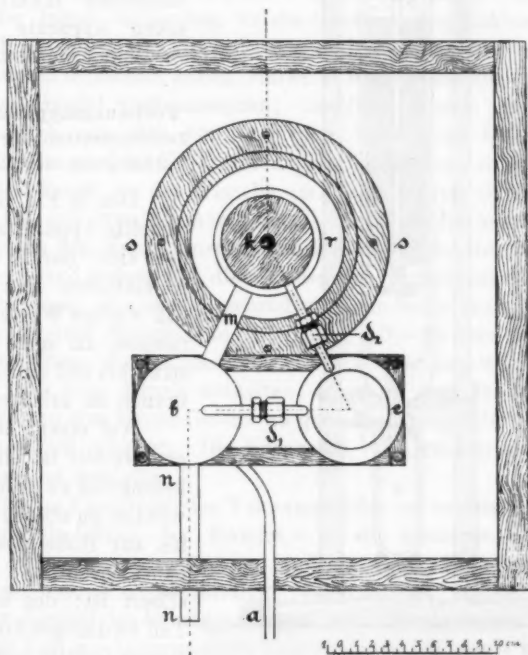


Fig. 2.

Apparat zur Verflüssigung größerer Luftmengen (horizontale Projektion).

Resultate als der gewöhnliche Hampsonsche Verflüssiger; unter Anwendung des Kühlmittels erhält man in derselben Zeit wenigstens die doppelte Menge flüssiger Luft. Bei Anwendung des Kohlensäure-Äthergemisches gibt dieser Apparat gute Resultate auch mit dem kleinen Kompressor, welcher bei dem kleinsten Modell des Lindeschen Verflüssigers gebraucht

wird; derselbe Kompressor funktioniert nur schwach wegen seiner speziellen Konstruktion, welche der zweistufigen Expansion angepaßt ist, und kann derselbe in Verbindung mit dem gewöhnlichen zur Verflüssigung der Luft dienenden Hampson'schen Apparate nicht verwendet werden.

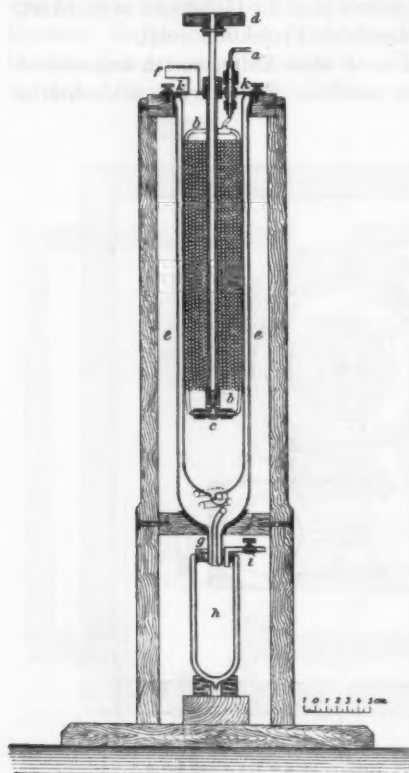


Fig. 3.

Vorlesungsapparat zur Verflüssigung der Luft.

welcher aus zwei dünnen Kupferröhren¹⁾ besteht. Dieselben sind um eine Neusilberröhre gewickelt und mittels dieser an der Messingplatte *kk* befestigt. Die unteren Enden des Regenerators

angepaßt ist, und kann derselbe in Verbindung mit dem gewöhnlichen zur Verflüssigung der Luft dienenden Hampson'schen Apparate nicht verwendet werden.

Vorlesungsapparat zur Demonstration der Verflüssigung der Luft.

Der in Fig. 3 dargestellte Apparat zeichnet sich durch einen so einfachen Bau aus, daß wenige Worte ausreichen, um seine Konstruktion und seinen Gebrauch zu erklären.

Auf einem hölzernen Gestell ist ein Vakuumgefäß *ee* befestigt, welches im oberen Teile bis zur Höhe des Expansionsventils *c* versilbert ist; der untere Teil ist durchsichtig. In diesem Gefaße befindet sich ein Hampson'scher Regenerator *bb*,

1) Der äußere Durchmesser der Kupferröhren beträgt 2,5 mm, der innere 1,6 mm, Länge einer jeden Röhre 22 m, Durchmesser der Wickelung 50 mm, Höhe der Wickelung 24 cm, Gewicht des Regenerators samt Ventil und Messingplatte *kk* = 1,600 g.

sind mit dem Expansionsventil *c* verbunden, welches mittels des Griffes *d* reguliert werden kann. Der Regenerator *bb* ist mit dünnem Flanell so umwickelt, daß er mit leichter Reibung in das Vakuumgefäß *ee* hineingeschoben werden kann. Die Schrauben *kk* dienen zum Befestigen des Regenerators an dem hölzernen Gestell. Mittels des Röhrchens *a* ist der Apparat mit einem Metallmanometer und einer Stahlflasche von etwa 13 Liter Inhalt verbunden, welche trockene, von Kohlendioxyd freie Luft unter 200 Atm. Druck enthält. Die von mir angewendeten Flaschen haben stärkere Wände als die gewöhnlich im Handel vorkommenden; dieselben wurden auf einen Probedruck von 300 Atm. geprüft. Nach dem Öffnen der Stahlflasche wird die Expansion mittels des Griffes *d* so reguliert, daß der Druck in der Flasche im Verlaufe von 5 Min. von 200 Atm. auf etwa 90 Atm. sinkt. Die expandierte Luft entweicht aus dem Ventil zwischen den Windungen des Regenerators hindurch und gelangt in die Atmosphäre mittels der Röhre *f*. Verfährt man wie oben beschrieben, dann kann man bei Anwendung einer Stahlflasche in 5 Min. 10—20 ccm flüssiger Luft erhalten; wendet man aber zwei Flaschen an, welche Luft unter 200 Atm. Druck enthalten, so kann man in 10 Min., vom Beginn des Expandierens an gerechnet, ungefähr 100 ccm flüssiger Luft erhalten. Die Expansion von Drucken unterhalb 90 Atm. ist erfolglos.

Die im Unterteile des Vakuumgefäßes *ee* verflüssigte Luft wird durch Öffnen des Hahnes *i* in ein kleineres Vakuumgefäß *h* übergelassen, welches mittels eines Korkstopfens *g* mit dem oberen Gefäß luftdicht verbunden ist. Dieses Gefäß *h* kann hierauf leicht abgenommen, und die darin enthaltene flüssige Luft zu anderweitigen Experimenten gebraucht werden.

Wasserstoffverflüssigungsapparat.

Zwei englische Gelehrte haben schon Apparate konstruiert, die mit gutem Erfolge zur Darstellung größerer Mengen von flüssigem Wasserstoff gebraucht wurden, und zwar Dewar im Jahre 1898 und Travers im Jahre 1901. Der letztere hat seinen Apparat ausführlich beschrieben.¹⁾ Wenn ich dessen-

1) M. W. Travers, Phil. Mag. (6) 1. p. 411. 1901.

ungeachtet einen neuen Apparat zur Kenntnis der wissenschaftlichen Welt bringe, so geschieht es deshalb, weil es mir gelungen ist, nach längeren Versuchen den Apparat bedeutend zu vereinfachen, und weil ich hoffe, daß bei dessen Anwendung die Verflüssigung des Wasserstoffs nicht mehr als ein in der Laboratoriumschronik besonders zu notierendes Ereignis angesehen werden wird, sondern als ein nicht zu mühsamer Versuch, den man täglich wiederholen kann.

In meiner Arbeit „Bestimmung der Inversionstemperatur der Kelvinschen Erscheinung für Wasserstoff“¹⁾ habe ich gezeigt, daß der Wasserstoff unterhalb $-80,5^{\circ}$ während einer nicht umkehrbaren Expansion sich abzukühlen beginnt, und daß diese Abkühlung in der Siedetemperatur der Luft (etwa -190°) schon ganz bedeutend ist. Auf Grund dessen habe ich gefolgert, daß zur Verflüssigung des Wasserstoffs mittels nicht umkehrbarer Expansion die Temperatur von -200° bis -205° , welche von Dewar und von Travers in ihren Versuchen mittels Dampfdruckerniedrigung der verflüssigten Luft angewendet wurde, nicht unumgänglich ist.

In meinen Versuchen wandte ich zur Abkühlung des Wasserstoffs flüssige Luft an, welche unter gewöhnlichem Druck siedete, und dadurch wurde der Gebrauch einer Luftpumpe während des Versuches überflüssig; hierin besteht die eine Vereinfachung des Apparates und des Verflüssigungsvorganges. Eine weitere Vereinfachung besteht in der Ausschließung des Abkühlens mittels des Kohlensäure-Äthergemisches; die dritte Vereinfachung, oder eigentlich Erleichterung der Verflüssigung besteht in einer sehr bedeutenden Verkleinerung der Menge der flüssigen Luft, welche zum Kühlen nötig ist. Während der Traverssche Apparat etwa 8 Liter flüssige Luft zu diesem Zwecke erfordert, erheischt der unten beschriebene Apparat zum Verflüssigen von etwa 200—300 ccm Wasserstoff nur ca. 3 Liter flüssige Luft, die im Hampsonschen Apparate binnen 3—4 Stunden darzustellen sind.

Diese bedeutende Lufterparnis wurde erzielt, indem zwei Hampsonsche Regeneratoren angewendet wurden, deren einer

1) K. Olszewski, Rozpr. Akad. W. M. P. 41. p. 473. 1901; Ann. d. Phys. 7. p. 818. 1902; Phil. Mag. (6) 3. p. 535. 1902; Bull. Intern. Akad. Crac. p. 453. 1901.

zum Zurückhalten und gänzlichen Ausnützen der Kälte (*sit venia verbo*) der flüssigen Luft, die zum Abkühlen des Wasserstoffs gebraucht wird, der andere dagegen zur Ausnützung der Kälte des expandierten, aber noch nicht verflüssigten Wasserstoffs dient.

Der in Figg. 4 u. 5 abgebildete Apparat besteht aus drei Theilen: aus dem eigentlichen Verflüssiger *yy* und aus den beiden erwähnten Regeneratoren *b* und *c*. Der Verflüssiger ist wieder aus zwei Theilen zusammengesetzt: aus dem Regenerator *ff* und dem Kühler *ee*. Ein Blechrohr dient zum Befestigen des Verflüssigers an dem hölzernen Boden der Kiste, in welcher der ganze Apparat untergebracht und mittels Wolle sorgfältig bepackt ist, — sowie zum Abdichten des

Vakuumgefäßes *w*, welches den Regenerator *ff* und den Kühler *ee* umgibt, mittels eines Kautschukringes

und einer entsprechenden Mutter *xx*. Um den Verflüssiger abzukühlen, gießt man flüssige Luft in den Kühler *ee* mittels der Röhre *pp* hinein; die kalte, gasförmige Luft, welche dabei aus dem Kühler entweicht, gelangt mittels der Röhre *t* in den Regene-

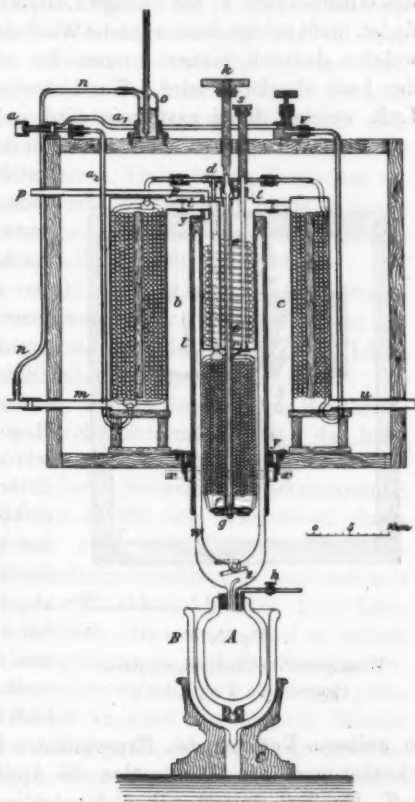


Fig. 4.

Wasserstoffverflüssigungsapparat (vertikaler Durchschnitt).

rator *c*, kühlt dessen oberen Teil ab und entweicht nach außen durch die Röhre *u*. Um den Regenerator *ff* abzukühlen, öffnet man das Ventil *r*, welches sich im Boden des Kühlers befindet, mittels des Griffädchens *s*; die flüssige Luft, welche sich im Kühler befindet, fließt infolge dessen auf die Windungen des Regenerators *ff*, welcher dadurch binnen kurzem bis auf die Siedetemperatur der Luft abgekühlt wird. Ein bedeutender Teil der flüssigen Luft, welcher dabei gasförmig wird, gelangt durch die Röhre *l*

in den Regenerator *b*, kühlt größtenteils den oberen Teil seiner Windungen ab und entweicht durch die Röhre *m* nach außen, nachdem er sich im unteren Teile des Regenerators auf Zimmertemperatur erwärmt hat. Der Überschuß an flüssiger Luft, welcher zum Abkühlen des Regenerators *ff* angewendet wurde, sammelt sich im unteren Teile des Vakuumgefäßes *w* an und kann in das untere Vakuumgefäß *A* durch Lüften des Hahnes *h* abgelassen werden. Das Gefäß *A* wird durch ein anderes von denselben Dimensionen ersetzt, und die abgelassene Luft kann zum Kühlen von *ee*

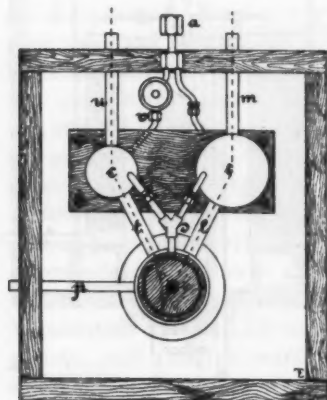


Fig. 5.

Wasserstoffverflüssigungsapparat
(horizontale Projektion).

im weiteren Verlaufe des Experimentes benützt werden. Nun schreitet man zum Durchspülen des Apparates mittels Wasserstoff. Ein Teil desselben befindet sich in einem Gasometer, ein anderer Teil in Stahlflaschen, aus welchen er nötigenfalls in das Gasometer übergeführt werden kann. Aus dem Kompressor, Wasserabscheider und dem Hochdruckreiniger muß schon früher mittels Durchleitens von Wasserstoff die Luft möglichst genau entfernt und der Wasserstoff in diese Gefäße bis zu einem Drucke von einigen Atmosphären eingepumpt werden. Mittels der Mutter *a* verbindet man den Apparat mit dem

Hampsonschen Hochdruckreiniger, bez. mit dem Kompressor und läßt dann den Wasserstoff im langsamen Strome durch den Apparat streichen, indem man das Ventil *g* mittels des Griffes *k* öffnet. Mit dem Beginn des Auswaschens des Apparates soll man sich jedoch nicht zu sehr beeilen, man soll vielmehr 5—10 Min. abwarten, damit die flüssige Luft, mit welcher das den Regenerator abdichtende Flanell getränkt ist, Zeit habe, sich zu verflüchtigen; andernfalls würde sich der zirkulierende Wasserstoff mit einer großen Menge Luft verunreinigen, welche im weiteren Verlaufe des Versuches erstarren und das Expansionsventil sowie die Kanäle zwischen den Windungen des Regenerators *ff* verstopfen könnte, wodurch das Zirkulieren des Wasserstoffs erschwert sein würde.

Wasserstoff wird durch Einwirkung von reiner Schwefelsäure auf käufliches Zink erhalten, und zwar in einem geräumigen Entwicklungsapparate aus Blei, wie er beim Lötten von Bleiplatten der Akkumulatoren gebraucht wird. Die hölzernen Teile des Apparates, die mit der Säure in Berührung kommen, wurden jedoch durch bleierne ersetzt, da beim längeren Gebrauche das Holz auf die Säure reduzierend einwirkt, wobei der Wasserstoff durch Schwefeldioxyd verunreinigt wird. Aus diesem Apparate strömt der Wasserstoff durch zwei Waschflaschen, deren eine mit Kaliumpermanganatlösung, die andere mit Natronlauge beschickt ist, und sammelt sich in einem Gasometer aus Zinkblech, welches 1200 Liter Fassungsraum besitzt. Aus diesem Gasometer wird er mittels eines Whiteheadschen Kompressors in Stahlflaschen komprimiert, wo er bis zum Versuche verweilt. Vor einem jeden Versuche wird der Wasserstoff in einer Buntaschen Bürette auf den Gehalt von Sauerstoff geprüft, dessen Menge gewöhnlich im frisch dargestellten Wasserstoff 0,2—0,3 Proz. nicht übersteigt. Nach mehrmaligem Gebrauche und längerer Zirkulation kann jedoch der Sauerstoffgehalt auf 0,5 Proz. oder sogar mehr steigen. Als nach längerem Gebrauche des Wasserstoffs der Sauerstoffgehalt einmal bis 1 Proz. gestiegen war, fanden im Niederdruckzylinder des Kompressors Explosionen statt, welche sich bei jedem Kolbenhube regelmäßig wiederholten. Aus diesem Grunde sowie wegen des Verstopfens des Expansionsventiles bei der Verflüssigung des Wasserstoffs lasse

ich gewöhnlich Wasserstoff, wenn er mehr als 0,5 Proz. Sauerstoff enthält, ins Freie entweichen und ersetze ihn durch einen frisch dargestellten. Bei Anwendung des Whiteheadschen Kompressors ist es mir bisher nicht gelungen, die Verunreinigung des Wasserstoffs durch Sauerstoff während einer längeren Zirkulation zu vermeiden; auf meinen Wunsch hat mir zwar die genannte Fabrik einen speziellen Kolben für den Niederdruckzylinder angefertigt, welcher mit zwei Dichtungstulpen versehen ist, von denen der eine zum Komprimieren, der andere zum Saugen des Wasserstoffs dient; doch hat sich diese Einrichtung nicht bewährt, weil der Saugstulpen mit der äußeren Luft in Berührung kommt und infolgedessen bald austrocknet. Bei Anwendung des Wassers als Schmiermittel ist er deshalb wirkungslos; Ölschmierung ist aber nicht anwendbar, da der Kompressor auch zum Verdichten und Verflüssigen von Luft dient. Die Verunreinigung mit Sauerstoff hat sich jedoch bedeutend vermindert, nachdem ich zum Festhalten des Fibrestulpens eine Scheibe von größerem Durchmesser genommen habe, welche den Stulpen ziemlich stark an die Zylinderwände anpreßt.

Nachdem der Apparat sorgfältig mit Wasserstoff ausgewaschen worden ist, wird die Röhre *m* mit dem Gasometer verbunden und der Kompressor in Gang gesetzt; wenn der Druck 200 Atm. erreicht hat, wird mit dem Expandieren begonnen, indem man das Griffrad *k* langsam zurückdreht. Die Ventilstange ist im oberen Teile des Kühlers mittels der Schraubenmutter *i* abgedichtet, wo sie sich in einem Gewinde schraubenartig bewegt; eine entsprechende Anordnung verwandelt diese Schraubenbewegung in eine Vorwärtsbewegung, wodurch das Regulieren des Ventiles *g* erleichtert wird. Der durch das Röhrchen *a* in den Apparat hineinkommende Wasserstoff teilt sich so, daß sein größerer Teil durch die Abzweigung *a*₂ in den Regenerator *b*, ein kleinerer Teil aber durch die Abzweigung *a*₁ in den Regenerator *c* hineinströmt. Das Ventil *v* dient zum Regeln des Wasserstoffstromes im Regenerator *c* oder nötigenfalls zum vollständigen Anschluß dieses Regenerators von der Zirkulation. Der in den beiden Regeneratoren abgekühlte Wasserstoff vereinigt sich wieder im Röhrchen *d* und passiert in die Kühltangente *ee*, welche mit flüssiger Luft

umgeben ist; nach Durchgang durch den Regenerator *ff* erleidet er eine Expansion im Ventile *g*. Der expandierte Wasserstoff kehrt durch die Kanäle zwischen den Windungen des Regenerators *ff* zurück, worauf er durch die Röhre *ll* in den Regenerator *b* gelangt und schließlich durch die Röhre *m* zurück in den Kompressor.

Ein Glycerinmanometer *o*, welches mit der Röhre *m* durch das Röhrchen *nn* verbunden ist, erlaubt die Expansionsgeschwindigkeit zu regeln; das Rohr *m*, welches den Wasserstoff in den Kompressor zurückführt, muß jedoch ziemlich eng (nötigenfalls mittels eines Hahnes verengt) sein, und soll dem Wasserstoffdurchfluß einen gewissen Widerstand leisten, damit die Glycerinsäule im Manometer bei normaler Expansion etwa 25 cm betrage. Der Druck im Glycerinmanometer muß jedenfalls den Druck, unter welchem sich der Wasserstoff im Gasometer befindet, um ein Mehrfaches übertreffen. Die Expansion des Wasserstoffs sowie das Zugießen der flüssigen Luft in den Kühler *ee* müssen so geregelt werden, daß sowohl der Wasserstoff, welcher den Apparat durch die Röhre *m* verläßt, wie auch die Luft, welche durch die Röhre *u* entweicht, dieselbe oder eine nur um wenige Grade niedrigere Temperatur besitzen als der vom Kompressor aus zugeführte Wasserstoff.

In wenigen Minuten nach dem Beginn der Expansion beginnt das Festwerden der Luft, welche den Wasserstoff verunreinigt, und die Wände des Vakuumgefäßes überziehen sich mit einer schneeartigen Masse; nach weiteren paar Minuten beginnt der Wasserstoff sich zu verflüssigen und wäscht die feste Luft in ein Leinwandsieb hinunter, welches sich auf dem Boden des Vakuumgefäßes befindet; die Gefäßwände werden wiederum durchsichtig, sodaß man den Verflüssigungsvorgang bequem beobachten kann. In Zeitabständen von einigen Minuten öffnet man den Hahn *h* und gießt den flüssigen Wasserstoff in das Vakuumgefäß *A* über; dasselbe ist versilbert mit Ausnahme eines engen Streifens im oberen Teile, welcher zur Beobachtung dient. In der Zeichnung befindet sich dieses Gefäß in einem zweiten Vakuumgefäß *B*, in welches man etwas flüssige Luft gießen kann; doch ist dieses nicht unumgänglich nötig, denn das Gefäß *B* kann auch ohne merklichen Verlust

an Wasserstoff weggeschafft, und der Rezipient *A* direkt im Holzfuße *C* untergebracht werden.

Nachdem das Gefäß *A* mit flüssigem Wasserstoff angefüllt worden ist, schließt man zeitweise das Expansionsventil *g* und reguliert die Zirkulation des Wasserstoffs vom Kompressor direkt zum Gasometer mittels eines zweiten Schraubenventiles, welches außerhalb des Apparates angebracht ist. Das Gefäß *A* wird durch ein anderes von denselben Ausmaßen ersetzt, und die Zirkulation des Wasserstoffs durch den Apparat wiederhergestellt. Dieses Auswechseln der Wasserstoffrezipienten bietet keine Schwierigkeiten, und kann so lange wiederholt werden, als der Vorrat an flüssiger Luft ausreicht; man muß jedoch das abgenommene Gefäß schleunigst mit einem Korkstopfen verschließen, welcher mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhrchen versehen ist, durch welches der verdampfende Wasserstoff entweicht; andernfalls strömt in das offene Gefäß die atmosphärische Luft hinein, erstarrt augenblicklich und verursacht ein so rasches Verdampfen des Wasserstoffs, daß man nach wenigen Minuten im Gefäß an Stelle des flüssigen Wasserstoffs eine schneeartige Masse von fester Luft vorfindet.

Ich habe zwei solche Apparate, wie sie soeben beschrieben sind, angefertigt; dieselben unterscheiden sich hauptsächlich nur durch ihre Ausmaße. Die Dimensionen der wichtigeren Teile des größeren Apparates sind folgende: Durchmesser des Regenerators *ff* 70 mm; seine Länge 200 mm; äußere Weite der Kupferröhren *ff* 3,2 mm, lichte Weite derselben 2 mm; Durchmesser des Regenerators *b* 70 mm, seine Länge 300 mm; Durchmesser des Regenerators *c* 50 mm, seine Länge 300 mm; äußere Weite der Kupferröhren in *b* und *c* 3,8 mm, lichte Weite derselben 2,5 mm; lichte Weite der Messingröhren *m*, *u*, *l* und *t* 11 mm; Fassungsraum des Gefäßes *A* 400 ccm.

Die Dimensionen des kleineren Apparates: Durchmesser des Regenerators *ff* 38 mm, seine Länge 180 mm; äußerer Durchmesser des Kupferrohres 2,5 mm, lichte Weite desselben 1,6 mm; Durchmesser der Regeneratoren *b* und *c* 60 bez. 40 mm, Länge derselben je 300 mm; Ausmaße der Kupferröhren wie im größeren Apparate; lichte Weite der Messingröhren *m*, *u*, *l* und *t* 9 mm; Fassungsraum des Gefäßes *A* 100 ccm. Da der

kleinere Apparat nur sehr wenig flüssige Luft verbraucht, kann er vereinfacht werden, indem man den Regenerator *c* gänzlich wegschafft. In diesem Falle findet die Zirkulation des Wasserstoffs ausschließlich durch den Verflüssiger *yy* und den Regenerator *b* statt, und die erhaltenen Resultate sind ebenfalls zufriedenstellend.

Bis jetzt habe ich nur den kleineren Apparat erprobt, in welchem ich jede 10 Min. etwa 100 ccm flüssigen Wasserstoffs erhalten habe. Diese Menge reichte mir vollkommen zu den Messungen aus, welche ich ausgeführt habe und deren Resultate ich in der nächsten Abhandlung anzugeben beabsichtige; hier erwähne ich nur, daß meine früheren Messungen der Siedetemperatur des Wasserstoffs mittels eines elektrischen Widerstandsthermometers, die ich 1895¹⁾ ausgeführt habe, sich vollkommen bestätigt haben, was die Widerstandsverminderung des von mir gebrauchten Platinthermometers anbelangt; der Unterschied zwischen den früheren und den jetzigen Bestimmungen der Siedetemperatur des Wasserstoffs ist nur durch die bei der ersten Bestimmung angewendete Extrapolation verursacht. Es hat sich auch meine Annahme der Schwierigkeit der Verflüssigung des Heliums vollkommen bestätigt, welche ich auf Grund der 1896 ausgeführten Versuche aufgestellt habe.²⁾ Prof. Dewar, welcher unreines Helium bei seinen Experimenten gebrauchte, behauptete zwar anfangs³⁾, daß sich das Helium leichter als Wasserstoff verflüssigt, in seiner späteren⁴⁾ Arbeit ist er aber von jener Behauptung zurückgetreten und bestätigte meine Versuche, welche das Helium als das vollkommenste aller Gase hinstellen.

Endlich erwähne ich noch, daß der größere Apparat (Fig. 4) auch zur Verflüssigung der Luft ohne Verwendung von Kühlmitteln gebraucht werden kann, und zwar mit demselben Er-

1) K. Olszewski, *Rozprawy W. M.-P. Akad.*, Kraków, 29. p. 404. 1895; *Bull. Intern. Akad.*, Cracovie, Juni, 1895; *Wied. Ann.* 59. p. 133. 1895; *Phil. Mag.* (5) 40. p. 202. 1895.

2) K. Olszewski, *Rozprawy W. M.-P. Akad.* Kraków, 31. p. 262. 1896; *Wied. Ann.* 59. p. 181. 1896; *Bull. Intern. Acad.*, Cracovie, Juni 1896.

3) J. Dewar, *Ann. de chim. et phys.* 14. p. 153. 1898.

4) J. Dewar, *Ann. de chim. et phys.* 23. p. 423. 1901.

folge wie der Hampsonsche Apparat; zu diesem Zwecke muß man nur das Ventil *v* schließen und die Zirkulation der Luft ausschließlich durch den Verflüssiger *yy* und den Regenerator *b* leiten.

Krakau, I. Chemisches Universitätslaboratorium.

(Eingegangen 25. Dezember 1902.)

Anmerkung des Verfassers. Nach der Drucklegung dieser Schrift ist mir durch eine Privatmitteilung bekannt geworden, daß Prof. Travers (University College, London) unabhängig von mir mit der Konstruktion eines dem oben beschriebenen ähnlichen Apparates zur Verflüssigung des Wasserstoffs beschäftigt ist.

Krakau, 22. Dezember 1902.

6. *Über die Beziehung zwischen der Formel von J. Stefan für den Kohäsionsdruck einer Flüssigkeit und der Zustandsgleichung von van der Waals; von A. Brandt.*

In einer 1886 in diesen Annalen erschienenen Abhandlung¹⁾: „Über die Beziehung zwischen den Theorien der Kapillarität und Verdampfung“, hat J. Stefan zwei Formeln für den Kohäsionsdruck einer Flüssigkeit aufgestellt.

Der Ideengang J. Stefans sei im folgenden kurz wiederholt. Die Größe der zwischen den Teilchen einer Flüssigkeit wirkenden Kohäsionskräfte nimmt nach Laplace sehr rasch

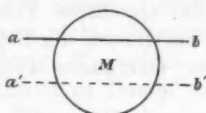


Fig. 1.

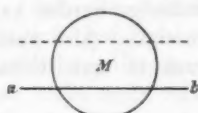


Fig. 2

mit der Entfernung ab und ist von Null verschieden nur innerhalb einer sehr kleinen Distanz, welche der Radius der Wirkungssphäre eines Teilchens genannt wird. Stellt in Fig. 1. ab die Oberfläche einer Flüssigkeit vor, so halten sich im Punkte M , aus dem als Zentrum die Wirkungssphäre beschrieben ist, die Anziehungen der Teilchen zwischen den Ebenen ab und $a'b'$ das Gleichgewicht; es bleibt also nur die Resultante der Anziehungen der im Kugelsegmente unterhalb $a'b'$ liegenden Teilchen übrig, als Zug nach abwärts, welchen M erfährt.

Wenn jetzt (Fig. 2) der Punkt M im Dampfraum oberhalb der Oberfläche ab der Flüssigkeit liegt, in einer der früheren gleichen Distanz von der Oberfläche, so erfährt er einen dem früheren gleichen Zug nach abwärts, als Resultante der Anziehungen der im Kugelsegmente unterhalb ab liegenden Flüssigkeitsteilchen.

1) J. Stefan, Wied. Ann. 29. p. 555. 1886.

Es ist also auch die Arbeit, welche notwendig ist, um die Masseneinheit aus dem Innern der Flüssigkeit in die ebene Oberfläche derselben zu schaffen, gleich der Arbeit, welche notwendig ist, um die Masseneinheit aus der Oberfläche in den Dampfraum zu schaffen.

Die erste Arbeit ist gleich:

$$(P_2 - p_0) v_2,$$

wenn P_2 die Summe des Kohäsionsdruckes der Flüssigkeit und des äußeren Druckes p_0 und v_2 das spezifische Volumen der Flüssigkeit bedeutet.

Die zweite Arbeit ist gleich dem Arbeitswert B der inneren Verdampfungswärme. Also:

$$(1) \quad B = (P_2 - p_0) v_2.$$

Diese Formel gilt jedoch nur in der Voraussetzung, daß der Kohäsionsdruck des Dampfes, bei kleiner Dichte des Dampfes, vernachlässigt werden kann und daß das spezifische Volumen der Flüssigkeit (also auch ihre Dichte) im Innern der Flüssigkeit und auch in unmittelbarer Nähe der Oberfläche konstant bleibt.

Daher hat Stefan auch den Fall behandelt, wenn für die Flüssigkeit, sowie für den über ihr befindlichen Dampf, zwischen der Summe P des Kohäsionsdruckes und des äußeren Druckes und dem spezifischen Volumen v die Gleichung besteht:

$$(2) \quad P(v - b) = C.$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß b und C konstant oder Funktionen nur von der (absoluten) Temperatur T sind. Es ist ersichtlich, daß Gleichung (2) mit der Gleichung von van der Waals zusammenfällt, sobald b konstant und $C = RT$ gesetzt wird.

Wenn ein Punkt M_2 im Innern der Flüssigkeit liegt und die Summe des Kohäsionsdruckes und des äußeren Druckes in demselben P_2 ist und ein Punkt M_1 im Dampfraum, wobei dieselbe Drucksumme in demselben P_1 ist, so ist die Arbeit, welche notwendig ist, um die Masseneinheit des Stoffs aus dem Punkte M_2 in den Punkt M_1 zu schaffen, gleich:

$$\int_{P_1}^{P_2} v dP = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{C}{P} + b \right) dP = C \log \frac{P_2}{P_1} + b(P_2 - P_1)$$

oder, wenn man b mit Hülfe der Gleichung (2) eliminiert:

$$\int_{P_1}^{P_2} v dP = C \log \frac{P_2}{P_1} + P_2 v_2 - P_1 v_1.$$

Stefan setzt diese Arbeit gleich $2B$, ohne die Gründe dafür näher zu erklären, und erhält:

$$(3) \quad 2B = C \log \frac{P_2}{P_1} + P_2 v_2 - P_1 v_1.$$

Jedenfalls enthält die rechte Seite der Gleichung (3) nicht nur die Arbeit B , welche zur Verdampfung, d. h. zur Überführung der Masseneinheit aus der Oberfläche in den Dampfraum, erforderlich ist, sondern auch noch die zur Überführung der Masseneinheit aus dem Innern der Flüssigkeit in die Oberfläche erforderliche Arbeit.

Aus dieser Überlegung erhellt, daß die Schlußweise Stefans nichts Gewagtes enthält, obgleich, bei Existenz der Gleichung (2), welche einen kontinuierlichen Übergang von Flüssigkeit zu Dampf voraussetzt, man nicht mehr recht von einer Flüssigkeitsoberfläche reden darf.

Ein merkwürdiges Schicksal hat die Formeln (1) und (3) von J. Stefan verfolgt: andere Autoren haben meist nur Formel (1) und zwar unrichtig zitiert.

W. Ostwald¹⁾ setzt, entgegen den Anschauungen J. Stefans, den Arbeitswert W der ganzen Verdampfungswärme gleich der Summe der zwei gleichen Arbeiten, welche zur Überführung der Masseneinheit aus dem Innern der Flüssigkeit in die Oberfläche und aus der Oberfläche in den Dampfraum notwendig sind, und setzt daher die rechte Seite der Formel (1) gleich $\frac{1}{2}W$ und die rechte Seite der Formel (3) gleich W .

O. Chwolson²⁾ gibt der Formel (1) von J. Stefan dieselbe Gestalt wie W. Ostwald.

G. Jäger³⁾ zitiert Formel (1) richtig, erklärt aber nicht die Bedeutung der Größe B in der Formel.

1) W. Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie 1. p. 539. 1891.

2) O. Chwolson, Lehrbuch der Physik (russ. Ausgabe) 1. p. 464. 1897.

3) A. Winkelmann, Handbuch der Physik 2. Abt. 2. p. 555. 1896.

O. Tumlirz¹⁾ zitiert Formel (1) in der Form:

$$B = P_2 v_2 + A,$$

wo A die Arbeit bedeuten soll, welche für das Aufsteigen der Flüssigkeitsteilchen von der Oberfläche in den Dampfraum nötig ist. O. Tumlirz zeigt in einer Reihe von Tabellen, daß die von ihm willkürlich geänderte Formel von J. Stefan für Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äthylalkohol, Chloroform und Wasser keine Vertrauen erweckenden Resultate liefert.

Im folgenden soll nun erwiesen werden, daß die Formeln (1) und (3) von J. Stefan zum mindesten für jeden Stoff gelten, dessen Verhalten näherungsweise durch die Zustandsgleichung von van der Waals dargestellt werden kann, und daß daher die Gültigkeitsbereiche der Stefanschen Formeln und der Zustandsgleichung von van der Waals genau zusammenfallen.

Es wird damit wohl auch erwiesen sein, daß die Formeln von J. Stefan eine rationelle Gestalt haben und daß seine, hier nur zum Teil wiederholten, Anschauungen und Ausführungen über die Beziehung zwischen Kapillarität und Verdampfung zum mindesten so viel Berechtigung und theoretisches Interesse haben, wie für die Gleichung von van der Waals beansprucht werden kann.

Wenn das Verhalten eines Stoffs durch diese Gleichung:

$$(4) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

dargestellt wird, in der p den veränderlichen äußeren Druck und a/v^2 den Kohäsionsdruck bedeutet, so ist bei $T = 0$ entweder $v = b$ oder $p = -a/v^2$ und die Isotherme des absoluten Nullpunktes hat die Gestalt abc (Fig. 3); die Ordinaten der Kurve bc sind gleich:

$$T \frac{\partial p}{\partial t} - p = \frac{a}{v^2}.$$

Wenn $defghi$ eine Isotherme bei der Temperatur T darstellt, so ist der Arbeitswert B der inneren Verdampfungs-

1) O. Tumlirz, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 110. p. 437. 1901.

wärme auf dem Stücke $efgh$ oder eh der Isotherme gleich dem Flächenstück $klnm$ und gleich:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} B &= \int_{v_2}^{v_1} \left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p \right) dv = \int_{v_2}^{v_1} \left(\frac{RT}{r-b} - p \right) dv \\ &= R T \log \frac{r_1 - b}{r_2 - b} - p_0 (v_1 - v_2), \end{aligned} \right.$$

wo p_0 den konstanten äußeren Druck auf dem geraden Stück eh der Isotherme bedeutet.

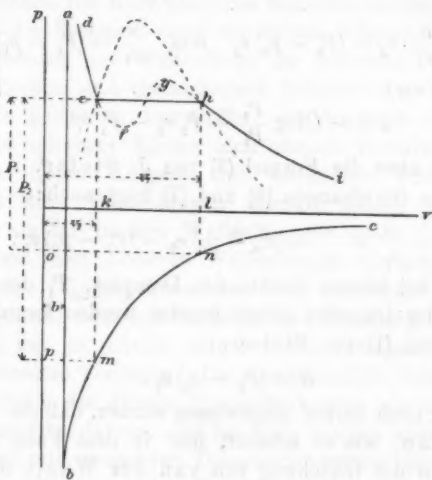


Fig. 3.

Nun ist aber auch:

$$\frac{RT}{r-b} - p = \frac{a}{v^2},$$

und daher

$$(6) \quad B = \int_{v_2}^{v_1} \frac{a}{v^2} dv = \frac{a}{v_2} - \frac{a}{v_1} \quad (1)$$

1) Einer Bemerkung von W. Nernst (Theoretische Chemie p. 236. 1900) entnehme ich, daß Backer (Zeitschr. f. phys. Chem. 18. p. 519. 1895) schon auf diesen Ausdruck für die innere Verdampfungswärme aufmerksam gemacht hat.

Nun addieren wir die beiden Gleichungen (5) und (6) und erhalten:

$$2B = RT \log \frac{v_1 - b}{v_2 - b} + \frac{a}{v_2} - \frac{a}{v_1} - p_0(v_1 - v_2).$$

Setzen wir:

$$RT = C, \quad p_0 + \frac{a}{v_1} = P_1, \quad p_0 + \frac{a}{v_2} = P_2$$

und beachten wir, daß aus Gleichung (4) folgt:

$$\frac{v_1 - b}{v_2 - b} = \frac{P_2}{P_1}$$

und daß:

$$(7) \quad \frac{a}{v_2} = \frac{a}{v_2} \cdot v_2 = (P_2 - p_0) v_2 \quad \text{und} \quad \frac{a}{v_1} = (P_1 - p_0) v_1,$$

so erhalten wir:

$$2B = C \log \frac{P_2}{P_1} + P_2 v_2 - P_1 v_1.$$

Das ist aber die Formel (3) von J. Stefan.

Aus den Gleichungen (6) und (7) folgt noch:

$$B = \frac{a}{v_2} - \frac{a}{v_1} = (P_2 - p_0) v_2 - (P_1 - p_0) v_1.$$

Wenn, bei kleiner Dichte des Dampfes, P_1 dem äußeren Drucke p_0 des Dampfes gleich gesetzt werden kann, so folgt daraus Formel (1) von Stefan:

$$B = (P_2 - p_0) v_2.$$

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Formel (3) von J. Stefan, wie es scheint, nur in dem Falle zu stande kommt, wenn die Gleichung von van der Waals untergelegt wird, also der Kohäsionsdruck gleich a/v^2 angenommen wird, denn nur in diesem Falle ist die rechte Seite der Formel (3), welche, wie leicht zu übersehen, durch das Flächenstück $onmp$ der Fig. (3) dargestellt wird, gleich dem doppelten Flächenstück $klnm$, welches den Arbeitswert der inneren Verdampfungswärme darstellt.

St. Petersburg, den 4. Dezember 1902.

(Eingegangen 24. Dezember 1902.)

7. *Über Intensitätsverteilung in Linienspektren;* *von Karl Langenbach.*

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation.)

Die schon von Kirchhoff als besonders wichtig bezeichnete Aufgabe, die Emission eines schwarzen Körpers als Funktion der Temperatur und Wellenlänge zu ermitteln, ist nach den experimentellen und theoretischen Arbeiten des letzten Jahrzehnts als gelöst zu betrachten. Es hat sich ergeben, daß auch nicht schwarze Körper sich ähnlich verhalten, daß also bei allen festen Körpern mit steigender Temperatur die Intensität aller Wellenlängen wächst, jedoch schneller für kürzere, als für längere Wellenlängen, sodaß das Maximum der Energie nach kürzeren Wellenlängen hinrückt.

Für die Linienspektren der Gase ist bisher nichts Ähnliches bekannt, falls und insoweit ihre Strahlung eine Wärmestrahlung ist; es scheint jedoch nicht unwahrscheinlich, daß analoge Gesetze vorliegen. Da eine unendlich dicke Gasschicht in den Linien die gleiche Intensität besitzt wie ein schwarzer Körper, so folgt daraus, daß bei einer solchen unendlich dicken Gasschicht mit steigender Temperatur immer kürzere Wellenlängen das Maximum der Energie besitzen müssen. Ob dies auch gilt für eine Gasschicht von endlicher Dicke, ist damit noch nicht gesagt, es wird aber wahrscheinlich gemacht durch die bekannte Tatsache, daß mit steigender Temperatur, z. B. Bunsenflamme, Knallgasflamme, Bogen, vornehmlich die kürzeren Wellenlängen stärker werden. Es spricht ferner dafür die Tatsache, daß bei allen bisher beobachteten Linienserien die Intensität sich von Linie zu Linie in ganz regelmäßiger Weise ändert. Endlich ist beobachtet worden, daß das Intensitätsverhältnis benachbarter Linien einer Serie durch äußere Bedingungen geändert werden kann. Auch hier würde eine Verschiebung des Energiemaximums die einfachste Erklärung abgeben. Der erste, der ein dem Verhalten der festen Körper

ähnliches auch bei den Gasspektren als möglich betrachtete, war Stokes, welcher dadurch Änderungen der relativen Intensität in den Spektren erklären wollte. Lockyer wies diese Erklärung zurück.

Es ist wahrscheinlich, daß nicht alle Linien eines Spektrums von einem einzigen Teilchen herrühren, sondern von verschiedenen gebauten Atomkomplexen. Da die Intensität einer Linie auch von der Zahl der vorhandenen emittierenden Teilchen abhängt, diese sich aber mit der Temperatur ändert, wird man Intensitätsänderungen, die nur Folge der Temperaturänderung sind, nur an Linien einer Linienserie beobachten können. Es ist ferner klar, daß man die Untersuchungen im wesentlichen nur an Geissleröhren ausführen kann, da man hier allein die Temperatur, wenn auch in unbekannter Weise, durch Stromstärke, Dichte des Gases, Kondensatoren, Selbstinduktion ändern kann.

Selbstredend darf man nicht die optische Intensität der Linien statt der Energie nehmen, es müssen vielmehr die Messungen mit Bolometer oder Thermosäule ausgeführt werden. Da die Instrumente aber bisher nicht empfindlich genug sind, um die Energie in einer Linie eines durch Geisslerrohr erzeugten Spektrums zu messen, so bleibt nichts übrig, als photometrisch die Helligkeit der Linien zu vergleichen mit der Helligkeit des entsprechenden Spektralbezirktes einer Lichtquelle, in welcher die Energieverteilung bekannt ist.

Über den Zusammenhang zwischen der Intensität der Emission von Geissleröhren und der Temperatur liegen nur sehr wenige Beobachtungen vor, und diese gestatten noch gar keinen Einblick in die Verhältnisse. Die ersten Messungen sind wohl auf der Sternwarte in Greenwich ausgeführt worden ¹⁾, und zwar wird angegeben, daß bei Wasserstoff zuerst H_a stärker war als H_β , mit Funkenstrecke aber H_β stärker wurde. Die Messungen beziehen sich aber auf subjektive Intensität, sind also nicht frei von physiologischen Einflüssen. Vogel ²⁾ hat beobachtet, daß bei Funken durch Wasserstoff bei Atmo-

1) Greenwich Observations, 1876. Spectroscopic Observations p. 78—122. 1876.

2) H. W. Vogel, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 586—604. 1879.

sphärendruck H_β heller ist als H_α , in Geisslerröhren aber H_α heller als H_β . B. Nebel¹⁾ findet, daß mit zunehmender fre werdender Energie die Intensität der Linien wächst, aber schneller als die Energie. K. Ångström²⁾ hat seine Messungen mit dem Bolometer gemacht, wegen der geringen Wirkung konnte er aber nur die Gesamtstrahlung messen. Er fand, daß mit abnehmendem Druck die kürzeren Wellen relativ stärker hervortreten, der Schwerpunkt der Energie also nach der Seite der kürzeren Wellenlänge hinrückt. Dasselbe Resultat fand auch schon H. Lagarde.³⁾ Endlich wären noch Messungen zu erwähnen von Lewis⁴⁾, von Ferry⁵⁾ und von Kalähne.⁶⁾

Keine dieser Arbeiten hat aber speziell die Frage im Auge gehabt, wie sich die Intensitätsverteilung unter den Linien einer Serie ändert, und daher habe ich diese Untersuchung aufgenommen. Es sind dabei in Geisslerröhren Wasserstoff, Helium und Lithium benutzt worden. Die Messungen wurden mit einem Glanschen Photometer ausgeführt. Als Vergleichslichtquelle diente eine Glühlampe, deren Stromstärke, durch Spiegelgalvanometer im Nebenschluß kontrolliert, konstant gehalten wurde. Da aber bekanntlich eine Glühlampe durch den Gebrauch auch bei konstanter Stromstärke ihre Helligkeit ändert, wurde die Vergleichslampe mit einer zweiten Normallampe alle 4—5 Tage verglichen und durch passende Änderung der Stromstärke auf konstanter Helligkeit erhalten.

Da es sich um Messungen der Energie handelte, mußte die Energie der Glühlampe in verschiedenen Spektralregionen bekannt sein.

Diese Werte verdanke ich dem Privatdozenten Hrn. Dr. A. Pflüger, der bei Gelegenheit seiner Arbeit über die Empfindlichkeit des Auges gegenüber den verschiedenen Farben die Energie der Nernstlampe mit Thermosäulen messen mußte und dabei so liebenswürdig war, auch die Energie meiner Glühlampe zu ermitteln. Die Glühlampe wurde dazu, da ihre

1) B. Nebel, Rep. f. phys. Techn. 21. p. 671—682. 1885.

2) K. Ångström, Wied. Ann. 48. p. 493—530. 1893.

3) H. Lagarde, Ann. chim. et phys. (6) 4. p. 248—370. 1885.

4) P. Lewis, Wied. Ann. 69. p. 398—425. 1899.

5) E. S. Ferry, Phys. Rev. 7. p. 1—9. 1898.

6) A. Kalähne, Wied. Ann. 65. p. 815—848. 1898.

Energie zu gering war, zuvor mit einer größeren Glühlampe verglichen, und dann die Energie dieser letzteren gemessen.

Als Stromquelle diente ein Ruhmkorff von 20 cm Funkenlänge, der mit einer verschiedenen Anzahl von Akkumulatoren betrieben wurde. Außerdem wurde bei Wasserstoff der Druck variiert, der Einfluß von Kapazitäten, Selbstinduktion und Funkenstrecken untersucht.

1. Wasserstoff.

Das Gas wurde elektrolytisch aus mit Phosphorsäure angesäuertem Wasser hergestellt und die Röhren in bekannter Weise möglichst sorgfältig mit reinem Gase gefüllt. Gasbehälter, Quecksilberluftpumpe und Geisslerrohr waren durch Glasröhren dauernd miteinander verbunden. Der Druck wurde einfach an der Barometerprobe der Pumpe abgelesen. Da neben dem Einfluß der Stromstärke auch der Einfluß von verstärkter Selbstinduktion, von Funkenstrecken und Kapazitäten beobachtet werden sollte, so hätte ich gerne die betreffenden Messungen alle bei ein und demselben Druck gemacht. Dies war aber unmöglich, denn wenn die Entladungen längere Zeit durch die Röhre gegangen waren, verschwand der Wasserstoff. Es wurde daher immer nur bei einem Druck die Hauptmessung über die Intensitätsänderung und dann höchstens noch eine über den Einfluß eines der drei Faktoren gemacht. Gemessen wurde bei verschiedenen Stromstärken. In der Tab. I sind die Energiewerte von H_a , H_β und H_γ bei Drucken von ca. 0,5 mm bis 60 mm und bei Stromstärken von 4, 6 und 8 bez. 6, 8 und 10 Akkumulatoren zusammengestellt.

Aus dieser Tabelle ersieht man zunächst auf den ersten Blick die Abhängigkeit der Energie vom Druck p , wie J zuerst wächst mit wachsendem Druck, für eine Stromstärke von vier und sechs Akkumulatoren bei ca. 2,5 mm Druck, für die Stromstärke von acht Akkumulatoren erst bei ca. 3,5 mm Druck ein Maximum erreicht und dann mit steigendem Druck abnimmt, bis bei einem bestimmten Druck H_γ schon gar nicht mehr zu messen ist. Bei den drei geringsten, von mir beobachteten Drucken hätte ich auch H_δ messen können, wenn das Spektrum meiner Vergleichsflamme sich so weit ins Violette erstreckt hätte. Die Abhängigkeit der Energie J vom Druck p

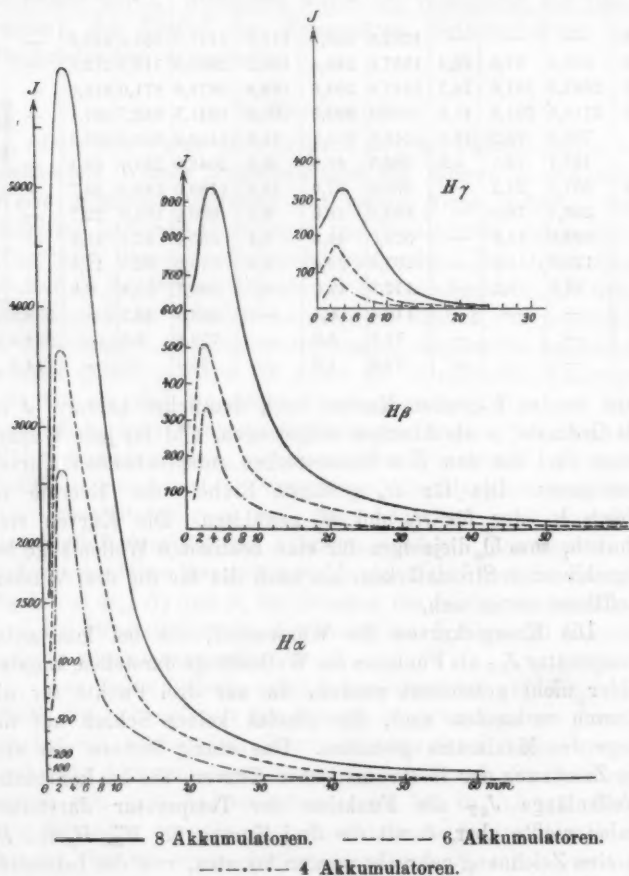
Tabelle I.

Druck mm	4 Akkumulatoren			6 Akkumulatoren			8 Akkumulatoren			10 Akkumulatoren	
	H_α	H_β	H_γ	H_α	H_β	H_γ	H_α	H_β	H_γ	H_α	H_β
0,5	—	—	—	1262,8	239,9	111,3	2141,9	651,6	223,6	—	—
1,2	689,6	87,8	29,4	1587,0	245,4	132,2	2662,8	710,3	272,6	—	—
2,5	2662,8	321,6	74,7	3547,0	504,8	163,8	5674,6	871,0	316,6	—	—
3,5	2118,6	201,2	41,3	3229,1	392,5	108,8	6041,7	958,7	337,1	—	—
6	739,0	73,2	13,4	2048,0	251,1	71,3	5484,2	710,3	212,9	—	—
10	429,1	28,1	4,9	882,9	86,3	18,9	2048,0	231,1	66,1	—	—
12,5	407,7	21,2	—	599,6	57,9	13,4	1180,6	135,4	34,7	—	—
15	226,1	16,0	—	589,6	48,6	9,1	980,9	101,0	22,7	—	—
18	192,9	14,9	—	528,0	44,6	8,1	665,9	67,6	13,9	—	—
22	125,9	8,1	—	283,9	22,8	4,4	579,0	62,5	12,3	—	—
26	53,2	2,2	—	172,2	12,2	—	298,7	32,3	6,3	—	—
32	—	—	—	119,4	8,1	—	293,0	22,2	—	539,9	46,2
36	—	—	—	76,7	3,9	—	156,9	9,5	—	263,4	18,4
60	—	—	—	18,0	1,0	—	76,7	5,3	—	114,8	8,1

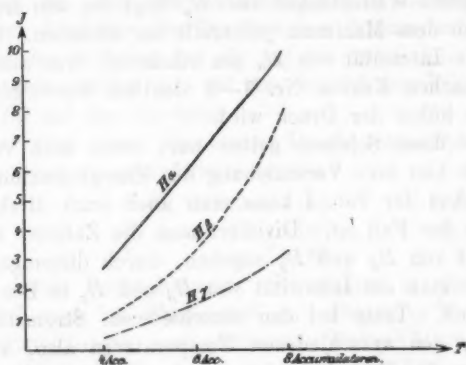
tritt in den folgenden Kurven noch deutlicher hervor. J ist als Ordinate, p als Abszisse aufgetragen, und für jede Wellenlänge sind die den drei Stromstärken entsprechenden Kurven gezeichnet. Die für H_α gewählte Einheit der Energie ist gleich $\frac{1}{3}$ der für H_β und H_γ gewählten. Die Kurven sind ähnlich, sowohl diejenigen für eine bestimmte Wellenlänge bei verschiedenen Stromstärken, als auch die für die drei Wasserstofflinien unter sich.

Die Energiekurven für Wasserstoff, die bei konstanter Temperatur $J_{\lambda T}$ als Funktion der Wellenlänge darstellen, konnten leider nicht gezeichnet werden, da nur drei Punkte für die Kurven vorhanden sind, die absolut keinen Schluß auf die Lage des Maximums gestatten. Das einzig Sichere war also die Zeichnung der isochromatischen Kurven, die bei konstanter Wellenlänge $J_{\lambda T}$ als Funktion der Temperatur darstellen. Dabei mußte aber, damit die drei Kurven für H_α , H_β und H_γ in eine Zeichnung gebracht werden konnten, von der Intensität von H_α , die diejenigen von H_β und H_γ bedeutend überragt, der dritte bez. vierte Teil genommen werden. In der Regel ist die Energie von H_β bei der Stromstärke von vier Akkumulatoren als Einheit gesetzt.

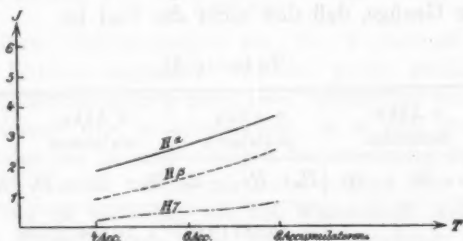
Die erste der drei Kurven zeigt sehr gut das stärkere Ansteigen von H_β . Daraus, daß H_β stärker wächst als H_α und H_γ , kann man den Schluß ziehen, daß bei einem Druck



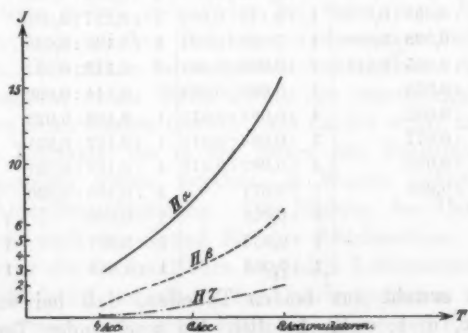
von 1,2 mm das Maximum der Energie zwischen der H_α - und der H_β -Linie liegt. Mit wachsendem Druck rückt das Energiemaximum nach H_α zu, bez. über H_α hinaus nach der Seite



Isochromatische Kurve Nr. 1. 1,2 mm Druck.



Isochromatische Kurve Nr. 2. 2,5 mm Druck.



Isochromatische Kurve Nr. 3. 10 mm Druck.

— H_{α} . - - - H_{β} . - · - · - H_{γ} .

der längeren Wellenlängen zu. H_α liegt von den drei Wasserstofflinien dem Maximum jedenfalls am nächsten. Demgemäß steigt die Intensität von H_α am stärksten, was aus den isochromatischen Kurven Nr. 1—3 deutlich hervorgeht, um so mehr, je höher der Druck wird.

Alle diese Schlüsse gelten nur, wenn man voraussetzt, daß auch hier eine Verschiebung des Energiemaximums stattfindet. Aus der Tab. I kann man aber auch direkt folgern, daß dies der Fall ist. Dividiert man die Zahlen, welche die Intensität von H_β und H_γ angeben, durch diejenigen für H_α , so erhält man die Intensität von H_β und H_γ in Bezug auf H_α als Einheit. Träte bei den verschiedenen Stromstärken und Drucken, den verschiedenen Temperaturen also, keine Verschiebung des Energiemaximums ein, dann müßte das Verhältnis der drei Linien zueinander dasselbe bleiben. Die Tab. II zeigt zur Genüge, daß dies nicht der Fall ist

Tabelle II.

Druck mm	4 Akku- mulatoren	6 Akku- mulatoren	4 Akku- mulatoren	10 Akku- mulatoren
	$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$	$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$	$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$	$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$
0,5		1 : 0,187 : 0,087	1 : 0,304 : 0,102	
1,2	1 : 0,127 : 0,0426	1 : 0,160 : 0,086	1 : 0,273 : 0,102	
2,5	1 : 0,121 : 0,0281	1 : 0,142 : 0,046	1 : 0,154 : 0,056	
3,5	1 : 0,095 : 0,0195	1 : 0,121 : 0,034	1 : 0,157 : 0,055	
6	1 : 0,098 : 0,0180	1 : 0,124 : 0,034	1 : 0,130 : 0,039	
10	1 : 0,065 : 0,0116	1 : 0,098 : 0,021	1 : 0,113 : 0,032	
12,5	1 : 0,075	1 : 0,096 : 0,022	1 : 0,114 : 0,029	
15	1 : 0,052	1 : 0,082 : 0,015	1 : 0,103 : 0,023	
18	1 : 0,077	1 : 0,084 : 0,015	1 : 0,102 : 0,021	
22	1 : 0,065	1 : 0,082 : 0,015	1 : 0,107 : 0,021	
26	1 : 0,061	1 : 0,071	1 : 0,105 : 0,020	
32		1 : 0,066	1 : 0,076	1 : 0,086
36		1 : 0,052	1 : 0,067	1 : 0,070
60		1 : 0,056	1 : 0,069	1 : 0,070

Man ersieht aus beiden Tabellen, daß bei wachsender Helligkeit, d. h. wahrscheinlich bei wachsender Temperatur, hervorgebracht durch wachsende Stromstärke oder durch abnehmenden Druck, die Energie von H_γ und H_β stärker wächst,

als die von H_α . Bei vier Akkumulatoren z. B. wächst die Energie bei Abnahme des Druckes von 26 mm auf 2,5 mm für H_α auf das 51 fache, bei H_β auf das 146 fache, bei acht Akkumulatoren wächst von 60 mm bis 3,5 mm H_α auf das 79 fache, H_β auf das 180 fache.

Nimmt man einen konstanten Druck, etwa 3,5 mm, so wächst von vier zu acht Akkumulatoren

H_α im Verhältnis 1:2,8

H_β „ „ 1:4,7

H_γ „ „ 1:8,2.

Aus diesen Beobachtungen scheint also in der Tat zu folgen, daß auch bei Wasserstoff mit steigender Temperatur das Energiemaximum nach kürzeren Wellen hinrückt, das Gas sich also qualitativ ebenso wie ein fester Körper verhält.

2. Lithium.

Dieselben Untersuchungen wie bei Wasserstoff wurden auch mit Lithium angestellt. Lithium wurde gewählt, weil es neben seiner Hauptserie noch zwei Nebenserien besitzt, und es von Interesse war, zu untersuchen, ob es sich ebenso verhielt, wie der nur in einer einzigen Serienordnung leuchtende Wasserstoff. Leider war es mir nicht möglich, die Versuche in der Weise zu variieren, wie bei Wasserstoff, weil es mir überhaupt kaum gelang eine zur Untersuchung geeignete Lithiumröhre herzustellen. Ich versuchte es zuerst mit Lithiumsalzen; diese gaben aber weder bei enger noch bei weiter Kapillare, trotz starken Erhitzens und starker Ströme, ein Spektrum. Ich nahm daher metallisches Lithium. Aber auch dieses leuchtete nicht. Beim Öffnen der Geisslerröhren nahm ich immer einen starken Geruch nach Carbid wahr, und Stückchen des Lithiums, die in der Röhre den Entladungen ausgesetzt gewesen waren, ergaben, in Wasser geworfen, eine heftige Acetylenentwicklung. Die Bildung des Carbids war daher wohl auch der Grund für das Nichtleuchten. Erst als zufällig eins der in der Röhre liegenden Lithiumstückchen an eine Elektrode fiel, erhielt ich das Lithiumspektrum, seltsamerweise aber nur, wenn gleichzeitig eine Leydener Flasche und eine Funkenstrecke in den sekundären Stromkreis eingeschaltet waren.

Ich machte mir daher ganz kleine weite Röhren und benutzte das metallische Lithium selbst als Elektrode, indem ich Platindrähte einschmolz und auf diese ein Stückchen Lithium heftete. Ich erhielt dann die vier ersten Lithiumlinien; aus der Hauptserie nur die erste, 6708,2, und diese Linie verschwand manchmal, aus der ersten Nebenserie die beiden ersten sehr schön stark, 6103,8 und 4602,4 und aus der zweiten Nebenserie sehr schwach die erste Linie 4972,1. Gemessen wurden alle vier Linien, zwecks Prüfung des Verschiebungsgesetzes kamen aber natürlich nur die zwei derselben Serie angehörenden Linien 6103,8 und 4602,4, die orange und die blaue Linie also, in Betracht. Wie die folgende kleine Tab. III zeigt, gilt das Gesetz auch für diesen Fall.

Tabelle III.

Stromstärke von	6708,2	6103,8	4972,1	4602,4	Es verhält sich 6103,8 : 4602,4
4 Akkumul.	25,8	13,7	0,02	0,75	wie 1 : 0,05
8	54,8	21,0	0,23	2,23	„ 1 : 0,11

Auffallend ist die außerordentlich geringe Intensität der Linien.

Interessant ist auch das sehr starke Zunehmen der Linie 4972,1, die der zweiten Nebenserie angehört. Während die drei anderen Linien ungefähr in gleicher Weise an Helligkeit gewinnen, ist die Energie von 4972,1 bei der doppelten Stromstärke zehnmal so groß. Es wächst nämlich bei der Steigerung der Stromstärke von vier zu acht Akkumulatoren:

6708,2 im Verhältnis 1 zu	2,113
6103,8 „ „ 1 „	1,530
4972,1 „ „ 1 „	10,04
4602,4 „ „ 1 „	2,966.

Andere versuchte Variationen mit der Größe der Funkenstrecke, der Kapazität oder Selbstinduktion waren erfolglos. Das Lithium leuchtete nur bei einer Funkenstrecke von ca. 4 mm und wenn zugleich eine Flasche parallel geschaltet war. Ich versuchte noch die Lithiumröhre mit Kupferblech zu umwickeln und dieses zu erhitzen. Die vier Linien verloren dann aber an Intensität, einige Male trat dann aber ein Bandenspektrum

auf, welches ich zuerst für das des Kohlenoxyds hielt, das aber doch wesentlich verschieden davon war und möglicherweise dem Lithium selbst angehört. Mit Ausnahme der orangen Linie 6103,8 waren alle Lithiumlinien selbst verschwunden. Leider sprang die Röhre bei den erneuten Versuchen, dies Bandenspektrum zu reproduzieren.

3. Helium.

Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. H. Kayser wurde es mir ermöglicht, auch Helium zum Gegenstand meiner Untersuchungen zu machen. Hr. Prof. Kayser stellte mir zwei seiner Heliumröhren zur Verfügung, eine Röhre, die bei 10 mm Druck abgeschmolzen war, und die als einzige Verunreinigung die Wasserstofflinien zeigte, und eine Röhre zu 5 mm Druck, die geradezu ideal rein war. Da die Röhren sehr enge Kapillaren hatten und vermutlich auch bei nicht allzu starken Strömen hergestellt worden waren, vermied ich starke Ströme und beobachtete nur in dem Intervall von drei bis fünf bez. sechs Akkumulatoren. Leider konnte ich auch nur bis zur Linie 4713,4 messen, da die folgenden, infolge zu geringer Dispersion des Prismas an dem Photometer, nicht derart getrennt waren, daß man sie mit Sicherheit photometrieren konnte. Immerhin konnte ich je zwei Linien zweier Serien bei den verschiedenen Stromstärken miteinander vergleichen und konstatieren, daß auch hier mit wachsender Temperatur das Energiemaximum sich verschiebt.

Neben diesen Messungen habe ich immer die gelbe Linie D_3 mit der hellen grünen Linie 5015,7 verglichen, da bekanntlich C. Runge und F. Paschen¹⁾ anfangs aus Intensitätsunterschieden dieser Linien auf die Anwesenheit zweier Gase, das Helium und das Parhelium, im Cleveitgas geschlossen hatten. Diese Ansicht hat sich inzwischen als irrig herausgestellt, und auch meine Versuche zeigen, daß das Intensitätsverhältnis der Linien von der Temperatur abhängt: je höher die Temperatur, um so mehr überwiegt die grüne Linie, als diejenige kürzerer Wellenlänge.

1) C. Runge u. F. Paschen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. z. Berlin p. 639—643, 749—763. 1895.

Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, ist die Linie 5015,7 bei 5 mm Druck zweimal so hell als bei 10 mm, die D_3 -Linie aber höchstens $1\frac{1}{2}$ mal so hell. Ebenso ändert sich auch das Verhältnis der beiden Linien zueinander ganz gemäß dem Verschiebungsgesetz, obgleich sie nicht in derselben Serie liegen. Bevor ich die eigentlichen Tabellen bringe, stelle ich der besseren Übersicht halber die von mir photometrisch beobachteten Heliumlinien zusammen.

7066					2. Neben-
6678,8	1. Neben-				serie
5876,8	serie				
5047,8		2. Neben-		1. Neben-	
5015,7		serie	Haupt-	serie	
4922	desgl.		serie		
4713,4					desgl.

Zu ein und derselben Serie gehören demnach die Linien 7066 und 4713,4 — zweite Nebenserie — und 6678,8 und 4922 — erste Nebenserie.

Tabelle IV.
5 mm Druck.

Akku- mulatoren	7066	6678,8	D_3	5018	5015,7	4922	4713,4
3	316,1	251,9	378,1	1,78	38,25	13,58	5,18
4	471,5	393,9	667,8	4,14	87,59	22,55	8,50
5	634,8	601,8	857,4	5,19	169,89	39,49	12,59

Es verhält sich dabei die Linie 7066 zu 4713,4 bei einer Stromstärke

von 3 Akkulatoren wie 1:0,0164
 „ 4 „ „ 1:0,0180
 „ 5 „ „ 1:0,0198.

Ebenso verhält sich die Linie 6678 zu 4922 bei einer Stromstärke

von 3 Akkulatoren wie 1:0,0599
 „ 4 „ „ 1:0,0574
 „ 5 „ „ 1:0,0656

und endlich die D_3 Linie zu der grünen Linie 5015,7

bei 3 Akkulatoren wie 1:0,101
 „ 4 „ „ 1:0,131
 „ 5 „ „ 1:0,198.

Die Zahlen für die Linien kürzerer Wellenlänge werden also auch hier mit steigender Temperatur größer, ein Zeichen also, daß sie stärker zunehmen, als die Linien längerer Wellenlänge.

Interessant ist auch die Tatsache, daß bei dem Steigen der Stromstärke von drei zu fünf Akkumulatoren die Linie

D_3 wächst im Verhältnis 1 : 2,268
5015,7 „ „ „ 1 : 4,441

also gerade doppelt so stark.

In der 10 mm-Röhre waren neben dem Helium die Wasserstofflinien zu sehen. Die H_α - und H_β -Linie wurde mit gemessen, in der Absicht, aus dem Grade ihrer Helligkeit vielleicht Schlüsse zu ziehen auf den Grad der Verunreinigung.

Tabelle V.

10 mm Druck.

Akkumulatoren	7066	6678,8	H_α	D_3	5048	5015,7	4922	H_β	4713,4
3	201,4	167,5	437,5	294,6	1,22	19,50	6,49	24,4	8,38
4	254,3	232,9	579,0	406,6	2,62	39,61	12,58	53,63	6,55
6	436,5	366,4	1019,6	616,6	4,12	91,02	25,95	112,2	12,59

Es verhält sich wieder die Linie 7066 zu 4713,4 bei der Stromstärke

von 3 Akkumulatoren wie 1 : 0,017
„ 4 „ „ 1 : 0,025
„ 6 „ „ 1 : 0,029.

Ebenso die Linie 6678,8 zu 4922

bei 3 Akkumulatoren wie 1 : 0,038
„ 4 „ „ 1 : 0,054
„ 6 „ „ 1 : 0,071.

Desgleichen H_α zu H_β

bei 3 Akkumulatoren wie 1 : 0,056
„ 4 „ „ 1 : 0,093
„ 6 „ „ 1 : 0,110

und endlich D_3 zu der grünen Linie 5015,7

bei 3 Akkumulatoren wie 1 : 0,066
„ 4 „ „ 1 : 0,097
„ 6 „ „ 1 : 0,148.

Beim Ansteigen von drei zu sechs Akkumulatoren wächst hier

$$\begin{array}{lcl} D_3 & \text{im Verhältnis} & 1:2,09 \\ 5015 & \text{,,} & 1:4,66. \end{array}$$

Wie man aus einer Vergleichung mit Tab. I und II sieht, ist die Intensität von H_α und H_β und ihr Verhältnis zueinander ungefähr so, als wenn ca. 8 mm Druck in der Röhre wäre. Interessant ist, daß auch hier, wo der Wasserstoff nur als Verunreinigung auftritt, er dem Verschiebungsgesetz gehorcht.

In den einzelnen Serien folgt also Helium ebenso wie Wasserstoff und Lithium dem Gesetz, daß mit steigender Temperatur die Linien kürzerer Wellenlänge relativ stärker zunehmen, als die längerer Wellenlänge. Es ist nun auch von hohem Interesse zu erfahren, wie sich die verschiedenen Serien bei steigender Temperatur verhalten, ob die Intensitäten in gleichem Maßstabe zunehmen, oder ob etwa eine Serie an Intensität verliert. Zu einer Diskussion dieser Frage ist das vorliegende Material leider sehr gering, denn erstens konnten nur die zwei Drucke von 5 und 10 mm untersucht werden, und diese, aus den oben erwähnten Gründen, nur bei geringen Stromstärken, und zweitens konnte ich nur bei zwei Serien mindestens zwei zu ihnen gehörende Linien messen. Von den drei anderen Serien war nur je eine Linie zu beobachten. Immerhin will ich die Resultate, welche sich auch Tab. IV und V ergeben, anführen.

Ich trenne die sechs Serien so, daß die drei, die, wie man früher annahm, dem Helium, und die drei, die dem sogenannten Parhelium angehören, zusammengefaßt werden. Man erkennt dann aus den Tabellen, daß zunächst bei 5 mm Druck die Linien von drei zu fünf Akkumulatoren zunehmen im Verhältnis:

	Helium	Parhelium
Hauptserie	—	1:4,44
1. Nebenserie	1:2,268	1:2,39 und 1:2,9
2. „	1:2 und 1:2,4	1:2,9

Desgleichen bei 10 mm Druck von drei zu sechs Akkumulatoren:

	Helium	Parhelium
Hauptserie	—	1 : 4,66
1. Nebenserie	1 : 2,09	1 : 2,19 und 1 : 4,0
2. „	1 : 2,16 und 1 : 3,7	1 : 3,37

Diese Zusammenstellung ergibt zunächst, daß die Hauptserie bei Parhelium, vertreten durch die grüne Linie 5051,7, ganz entschieden am stärksten zunimmt, stärker als sämtliche Nebenserien. Außerdem scheinen die erste und zweite Nebenserie des Parhelium stärker zu wachsen, als die betreffenden bei Helium. Ähnliche Zahlenwerte ergeben sich aus der folgenden Tab. XI, wo das Heliumspektrum bei eingeschalteter Funkenstrecke beobachtet ist. Es wäre also immerhin möglich, daß bei noch viel höherer Temperatur ein Zerfall eintritt und dann vielleicht nur Parhelium übrig bleibt.

Beobachtungen über den Einfluß von verstärkter Selbstinduktion von Funkenstrecken und Flaschen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurden parallel mit den Untersuchungen über die Verschiebung des Energie-maximums noch Beobachtungen angestellt über den Einfluß, den veränderte Entladungsarten auf die Spektren ausüben. Die Beobachtungen sind sehr unvollständig, sie wurden mehr gelegentlich gemacht, um überhaupt die Bedingungen für die Intensität kennen zu lernen.

1. Einfluß von Selbstinduktion.

Es ist lange bekannt, daß die Wasserstofflinien sich sehr verbreitern können. Dies hat man bald dem Druck, bald der Dichte, der Temperatur oder der Entladungsart zugeschrieben. Daß die letztere eine große Rolle spielt, zeigte Hemsalech¹⁾, als er fand, daß eingeschaltete Selbstinduktion die Linien scharf machen könne. Wie die Selbstinduktion dabei wirkt, ob durch Änderung der Temperatur oder anders, ist noch nicht bekannt. Meine Versuche scheinen für Abnahme der Temperatur zu sprechen. Bei der Untersuchung ihres Einflusses auf die Intensität kommt folgendes in Betracht. Bei

1) G. A. Hemsalech, Jour. de phys. 8. p. 652—660. 1899.

Wasserstoff werden bekanntlich die Linien kürzerer Wellenlänge stärker verbreitert als diejenigen längerer Wellenlänge. Wenn nun eingeschaltete Selbstinduktion die Verbreiterung aufhebt und die ganze Lichtmenge wieder auf eine scharfe Linie konzentriert, dann muß sie auf die Linien kürzerer Wellenlänge stärker zusammenpressend wirken, als auf diejenigen längerer Wellenlänge.

Mißt man daher die optische Helligkeit der Linien mit und ohne eingeschaltete Selbstinduktion, so kann man, trotz einer vielleicht stattfindenden Temperaturerniedrigung, vielleicht doch, besonders bei Linien kürzerer Wellenlänge, ein Zunehmen an optischer Helligkeit finden. Dies ist bei meinen Messungen mit Wasserstoff durchweg der Fall. In der Regel habe ich bei eingeschalteter Selbstinduktion gefunden, daß H_α dunkler, H_β und H_γ heller geworden waren, oder doch wenigstens nicht in dem Maße dunkler wie H_α .

Naturgemäß drückt sich diese Tatsache am stärksten aus, wenn man wieder H_α gleich eins setzt und H_β und H_γ durch H_α ausdrückt. Die Zahlen für H_β und H_γ sind immer größer, als wenn keine Selbstinduktion eingeschaltet ist. Die folgende Tab. VI für Wasserstoff, die man mit den Tab. I und II vergleichen muß, zeigt im allgemeinen, daß die Energiewerte für H_α kleiner sind als die entsprechenden in Tab. I, und daß die Werte für H_β und H_γ durchweg größer sind, besonders bei größerer Stromstärke.

Bei Lithium konnte ich aus den schon erwähnten Gründen den Einfluß von Selbstinduktion sowie überhaupt von irgend welchen Variationen in der Entladungsart nicht messen.

Bei Helium benutzte ich zu den entsprechenden Messungen nur die 10 mm-Röhre. Die schon einmal als ideal schön bezeichnete 5 mm-Röhre wollte ich nicht mehr als unbedingt nötig benutzen. Wahrscheinlich nun, weil der Druck in der zur Beobachtung benutzten Heliumröhre verhältnismäßig gering war, trat das oben beschriebene Verhalten, daß die Linien kürzerer Wellenlänge relativ weniger an Intensität verlieren, nicht mehr so zu Tage, wie bei Wasserstoff. Die Selbstinduktion bewirkte hier nur ein allgemeines Nachlassen an Intensität bei allen Linien. Die als Verunreinigung in dem Spektrum vorhandenen Wasserstofflinien zeigten aber wieder

Tabelle VI.

Druck mm	4 Akkumulatoren			6 Akkumulatoren			8 Akkumulatoren			Es verhält sich bei:	
	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}		
1,2	620,9	79,4	28,6	1468,7	278,1	163,8	2434,0	784,8	316,6	4 Akkumul. wie { 6 " " " " }	1 : 0,128 : 0,046
											1 : 0,182 : 0,111
2,5	1001,3	149,5	53,5	2961,3	544,2	198,7	4883,6	972,7	443,9	{ 6 " " " " }	1 : 0,322 : 0,180
											1 : 0,149 : 0,053
3,5	1482,5	132,2	38,9	2731,5	445,8	139,2	5395,1	1235,5	596,9	{ 6 " " " " }	1 : 0,183 : 0,067
											1 : 0,204 : 0,091
15	178,2	14,3	—	501,7	60,7	18,1	894,5	152,1	36,7	{ 6 " " " " }	1 : 0,089 : 0,026
											1 : 0,163 : 0,051
22	114,8	11,1	—	244,0	25,3	5,9	521,4	76,2	14,4	{ 6 " " " " }	1 : 0,229 : 0,099
											1 : 0,080
										{ 6 " " " " }	1 : 0,121 : 0,086
											1 : 0,170 : 0,041
										{ 6 " " " " }	1 : 0,096
											1 : 0,103 : 0,024
										{ 6 " " " " }	1 : 0,146 : 0,027

dasselbe Verhalten, wie der Wasserstoff in der eigentlichen Wasserstoffröhre. Die Zahlen für H_β , die das Verhältnis von H_α zu H_β ausdrücken, sind wieder größer, als sie ohne Selbstinduktion sind.

Tabelle VII.

Akkumulatoren	7066	6678,8	H_α	D_β	5048	5015,7	4922	H_β	4713,4
3	fehlt	113,9	60,9	32,8	fehlt	2,65	0,589	6,34	fehlt
6	372,7	340,6	539,9	454,0		56,33	19,57	62,5	7,61

Die Intensitätsabnahme infolge der Temperaturniedrigung ist hier so stark, daß verschiedene an und für sich schwache Linien ganz fehlen. Außerdem war es auffallend, daß die sämtlichen Heliumlinien sehr unruhig waren, flackerten, während die beiden Wasserstofflinien absolut ruhig blieben. Speziell bei der Stromstärke von drei Akkumulatoren leuchtete auch die sonst intensiv gelbe Kapillare rötlich. Um auch hier wieder die Verhältnisse anzugeben, so verhielt sich bei:

3 Akkumulatoren 6678,8 : 4922 wie 1 : 0,005

6 „ „ „ 1 : 0,057

ferner H_α zu H_β bei

3 Akkumulatoren wie 1 : 0,104

6 „ „ „ 1 : 0,116.

2. Einfluß von Funkenstrecken.

Auch über den Einfluß von Funkenstrecken, die in den sekundären Stromkreis eingeschaltet sind, sind mancherlei Hypothesen aufgestellt worden. Nach einer Arbeit von Kerkhoff¹⁾ soll z. B. beim Einschalten sehr kleiner Funkenstrecken der Verlauf der Entladungen nicht geändert werden, indem für die Entladung im Geisslerrohr ein höheres Potential erforderlich ist, als zum Durchbrechen der kleinen Funkenstrecke. Beim Einschalten der Funkenstrecke ginge aber ein Teil der Energie in Form von Wärme verloren, es träte also eine Temperaturniedrigung ein, die um so größer ist, je länger

¹⁾ Kerkhoff, Wied. Ann. 4. p. 340. 1901.

die Funkenstrecke ist. Beim Einschalten einer größeren Funkenstrecke, zu deren Durchbrechung ein größeres Potential erforderlich ist, soll sich der ganze Verlauf der Entladung ändern. E. Wiedemann¹⁾ hat hierüber eine große Anzahl Versuche angestellt. Die im Geisslerrohr übergehenden Elektrizitätsmengen sollen größer werden und infolgedessen eine Temperaturerhöhung eintreten.

Ohne im geringsten zu der Lösung all dieser komplizierten Fragen etwas beitragen zu wollen, begnüge ich mich damit, die wenigen Messungen, die ich bei Wasserstoff und Helium über den Einfluß verschieden langer Funkenstrecken gemacht habe, hier anzuführen. Hinter jeder Versuchsreihe

1) E. Wiedemann,
Wied. Ann. 20. p. 756
bis 798. 1883.

Tabelle VIII.

Wasserstoff. 6 mm Druck.

Funken- strecke mm	4 Akkumulatoren			6 Akkumulatoren			8 Akkumulatoren			Es verhält sich bei:
	H_a	H_β	H_γ	H_a	H_β	H_γ	H_a	H_β	H_γ	
1	678,1	67,9	11,8	1631,1	229,9	64,8	4112,4	657,9	198,8	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ Akkul. wie} \\ 6 \text{ " } \\ 8 \text{ " } \end{array} \right. \begin{array}{l} 1:0,101:0,018 \\ 1:0,141:0,039 \\ 1:0,160:0,047 \end{array}$
2	608,8	60,4	11,5	1510,9	196,4	54,4	3431,9	504,5	144,1	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ " } \\ 6 \text{ " } \\ 8 \text{ " } \end{array} \right. \begin{array}{l} 1:0,100:0,019 \\ 1:0,130:0,036 \\ 1:0,147:0,042 \end{array}$
3	511,7	50,7	9,2	1432,4	170,5	50,1	3004,1	408,6	120,2	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ " } \\ 6 \text{ " } \\ 8 \text{ " } \end{array} \right. \begin{array}{l} 1:0,099:0,018 \\ 1:0,126:0,035 \\ 1:0,138:0,040 \end{array}$

stehen wieder die Zahlen, die das Verhältnis der drei Wasserstofflinien, bez. der zu einer Serie gehörenden Heliumlinien, zueinander angeben. Es dürfte sich empfehlen, die Tabellen mit den Tab. I und II bez. V zu vergleichen.

Aus den beiden Tabellen ist zunächst zu ersehen, daß tatsächlich eine Temperaturabnahme stattfindet, die um so größer ist, je länger die Funkenstrecke ist. Aus der Vergleichung mit Tab. II ergibt sich aber außerdem noch die

Tabelle IX.

Wasserstoff. 36 mm Druck.

Funken- strecke mm	6 Akku- mulatoren		8 Akku- mulatoren		10 Akku- mulatoren		Es verhält sich bei:
	H_α	H_β	H_α	H_β	H_α	H_β	$H_\alpha : H_\beta$
1	68,65	4,40	137,7	9,5	226,1	17,18	6 Akkumul. wie 1 : 0,064
							8 " " 1 : 0,067
							10 " " 1 : 0,076
2	64,82	4,39	120,5	8,8	193,0	16,0	6 " " 1 : 0,068
							8 " " 1 : 0,073
							10 " " 1 : 0,083
4	61,13	3,23	104,3	7,5	150,4	12,4	6 " " 1 : 0,053
							8 " " 1 : 0,072
							10 " " 1 : 0,082
6	54,12	2,58	76,7	4,8	125,9	8,61	6 " " 1 : 0,048
							8 " " 1 : 0,063
							10 " " 1 : 0,068

Tatsache, daß bei eingeschalteter Funkenstrecke die Verhältniszahlen größer sind für H_β und H_γ , als wenn keine Funkenstrecke eingeschaltet ist. Also ein ähnliches Verhalten wie bei der Einschaltung von Selbstinduktion. Bei einer bestimmten Länge der Funkenstrecke nehmen diese Zahlen für H_β und H_γ aber wieder ab, um schließlich kleiner zu werden, als in dem Fall, wo keine Funkenstrecke eingeschaltet ist. Genau dieselben Ergebnisse ergab eine Messung bei 18 mm und bei 26 mm Druck, die ich daher nicht anführe. Bei allen Versuchen mit eingeschalteter Funkenstrecke leuchtete das ganze

Verbindungsrohr mit der Quecksilberluftpumpe, was sonst nur bei ganz geringen Drucken unter 1 mm auftrat.

Um das oben erwähnte ähnliche Verhalten von eingeschalteter Funkenstrecke und von Selbstinduktion zu prüfen, machte ich noch eine Messung, bei der eine Funkenstrecke von 6 mm und die beiden Spulen zur Verstärkung der Selbstinduktion in den sekundären Stromkreis eingeschaltet waren.

Die Vergleichung mit der letzten Reihe in Tab. VI zeigt, daß die Einflüsse von Selbstinduktion und Funkenstrecke sich addiert haben. Die Verhältniszahlen für H_β und H_γ sind noch größer als in Tab. VI. Außerdem zeigt sich natürlich wieder in den kleineren Werten für die Energie der drei Linien der in der Herabsetzung der Temperatur sich äußernde Einfluß der Funkenstrecke.

Tabelle X.

Wasserstoff. 22 mm Druck.

4 Akkumulatoren		6 Akkumulatoren			8 Akkumulatoren		
H_α	H_β	H_α	H_β	H_γ	H_α	H_β	H_γ
30,86	2,89	114,8	13,86	3,83	283,9	42,97	9,75
$H_\alpha : H_\beta = 1 : 0,094$		$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$ $= 1 : 0,121 : 0,033$			$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$ $= 1 : 0,151 : 0,034$		

Dieselben Resultate ergaben sich bei Helium. Auch hier die Temperaturerniedrigung und, wie man aus der Vergleichung mit Tab. V sieht, infolgedessen kleinere Energiewerte.

Tabelle XI.

Helium. 10 mm Druck. Funkenstrecke von 4 mm.

Akkumulatoren	7066	6678,8	H_α	D_α	5048	5015,7	4922	H_β	4713,4
3	50,51	105,3	94,52	145,9	0,30	12,55	4,63	7,50	1,45
6	316,1	366,4	539,9	527,8	2,81	81,19	25,06	49,77	9,48

Daneben auch hier, wenn man das Verhältnis zu derselben Serie gehörender Linien zu einander berechnet, größere

Werte für die Linie kürzerer Wellenlänge. Es verhält sich nämlich die Linie 7066 zu 4713,4 bei

3 Akkumulatoren wie 1 : 0,028
6 " " 1 : 0,030

und die Linie 6678,8 zu 4922 bei

3 Akkumulatoren wie 1 : 0,044
6 " " 1 : 0,068

Ganz allgemein ergibt sich aus diesen Beobachtungen noch das allerdings ziemlich selbstverständliche Resultat, daß, je geringer die Stromstärke ist, um so mehr sich bei Einschaltung von Funkenstrecken der auf Herabsetzung der Temperatur gerichtete Einfluß geltend macht.

5. Einfluß von Kapazitäten.

Über den Einfluß parallel geschalteter Flaschen habe ich nur wenige Beobachtungen gemacht. Ohne Photometer beobachtete ich zunächst nur mit dem Spektroskop den allgemeinen Einfluß auf das Wasserstoffspektrum, wenn Flaschen eingeschaltet werden. Ich fand da die schon lange bekannten Resultate, daß die Linien, besonders bei hohem Druck, sehr verbreitert werden, am meisten H_γ und H_β , daß bei einem bestimmten Druck es vorkommen kann, daß überhaupt kein Strom in die Geissleröhre eintritt, sondern nur die Flasche geladen wird, was vermieden werden kann, wenn man die Stromstärke steigert. Bei diesen ersten Versuchen war meine Wasserstoffröhre noch nicht übertrieben rein, sodaß man, besonders bei Anwendung stärkerer Ströme, neben den Wasserstofflinien die Stickstoff- bez. Luftlinien und Kohlebanden etc. sah, auch wenn der Druck ziemlich hoch war. Wurden nun aber Flaschen eingeschaltet, so leuchteten nur die drei Wasserstofflinien auf schön schwarzem Untergrund. Bei diesen Versuchen ging ich bis zu etwa 300 mm Druck, bekam aber mit Hilfe von Selbstinduktion immer sehr scharfe Linien.

Bei den späteren photometrischen Messungen ergab sich sehr wenig. Der einzige Einfluß war bei geringen Drucken eine schwache Steigerung der Intensität. Das Verhältnis der drei Wasserstofflinien zueinander änderte sich fast gar nicht bei Einschaltung von Flaschen.

Tabelle XII.

Wasserstoff. 10 mm Druck.

	4 Akkumulatoren			6 Akkumulatoren			8 Akkumulatoren		
	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
Gewöhnl. Ind.-Strom	429,1	28,1	4,9	882,9	86,3	18,9	2048,0	231,1	66,1
1 Flasche } einge-	431,7	29,5	5,1	887,1	88,3	19,2	2060,1	238,9	67,3
2 Flaschen } schaltet	435,1	32,1	5,9	891,3	90,0	19,8	2100,0	244,1	70,3

Genau dasselbe Resultat ergab eine Messung bei 22 mm Druck, eine ganz schwache Zunahme an Intensität. Bei Drucken, wie dieser letztere, 22 mm, leuchtete die Wasserstoffröhre grünlich. Dies grüne Leuchten blieb bestehen, wenn eine oder mehrere Flaschen eingeschaltet wurden. Erst wenn der Druck bis auf ca. 60 mm gestiegen war, machte sich auch äußerlich an dem Aussehen der Geissleröhre eine Einwirkung der Leydener Flaschen bemerkbar. Die vorher in der Kapillare grün leuchtende Röhre leuchtete bei Einschaltung einer Flasche intensiv rot. Die Linien waren aber derart verbreitert, daß die Spulen zur Erhöhung der Selbstinduktion zugeschaltet werden mußten. Bei sechs Akkumulatoren blieb die rote Färbung dann trotzdem bestehen, um bei acht schwächer zu werden und bei zehn Akkumulatoren wieder ganz der grünen Platz zu machen. Bei Einschaltung von zwei Flaschen trat die rote Färbung wieder auf. Der Übergang des Stromes erfolgt in einzelnen Ästen. Das Glas der Wasserstoffröhren schimmerte grün. Wegen der in den sekundären Stromkreis eingeschalteten Spulen gibt die folgende Tabelle natürlich nicht den reinen Einfluß der Flaschen, da aber bei den früheren Beobachtungen über den Einfluß der Selbstinduktion die Größe der Kapazität stets konstant gehalten worden war, so dürfte es doch von Interesse sein, zu sehen, wie die Verhältnisse sich ändern, wenn bei konstanter Größe der Selbstinduktion die Anzahl der eingeschalteten Leydener Flaschen variiert wird.

Die Tabelle ist außerdem ganz interessant dadurch, daß ganz eigenartige Abweichungen vorkommen, die nicht etwa an der Art der Beobachtungen liegen, da gerade wegen der Abweichungen die Beobachtungen mehrmals wiederholt wurden.

Tabelle XIII.

Wasserstoff. 60 mm Druck.

	6 Akku- mulatoren		8 Akku- mulatoren		10 Akku- mulatoren	
	H_a	H_β	H_a	H_β	H_a	H_β
Gewöhnlicher Induktionsstrom	18,0	1,0	76,7	5,8	114,8	8,1
2 Spulen, 1 Flasche eingeschaltet	47,6	3,98	94,5	11,1	125,9	16,0
2 „ 2 Flaschen „	61,1	5,3	89,8	5,3	150,3	17,2
2 „ 3 „ „	68,6	7,49	137,8	11,9	114,8	8,1

Aus der Tabelle ersieht man, daß nur bei einer Stromstärke von sechs Akkumulatoren die Intensität der beiden Wasserstofflinien gleichmäßig steigt, wenn eine, zwei oder drei Flaschen eingeschaltet werden. Bei acht und bei zehn Akkumulatoren steigt die Intensität zunächst auch, bei acht Akkumulatoren aber ungleichmäßig, bei zwei Flaschen ist ein Minimum, und bei zehn Akkumulatoren findet ein gleichmäßiges Steigen statt bis zur Einschaltung von drei Flaschen, wo die Intensität plötzlich so weit sinkt, als ob gar keine Flaschen eingeschaltet wären. Die Flaschen und die Selbstinduktionsspulen scheinen sich in diesem Punkte genau zu neutralisieren. Eigenartige Resultate ergeben sich auch aus Tab. XIV, wo wieder die Verhältnisse von H_a zu H_β bei den verschiedenen Versuchsbedingungen berechnet sind.

Wie die Tabelle zeigt, gilt bei dieser Versuchsanordnung in einigen Fällen sogar das Verschiebungsgesetz nicht.

Tabelle XIV.

Es verhält sich	6 Akku- mulatoren	8 Akku- mulatoren	10 Akku- mulatoren
	$H_a : H_\beta$	$H_a : H_\beta$	$H_a : H_\beta$
Gewöhnlicher Induktionsstrom	1 : 0,056	1 : 0,069	1 : 0,070
2 Spulen, 1 Flasche eingeschaltet	1 : 0,084	1 : 0,117	1 : 0,127
2 „ 2 Flaschen „	1 : 0,087	1 : 0,059	1 : 0,114
2 „ 3 „ „	1 : 0,109	1 : 0,087	1 : 0,069

Eigenartig ist auch, wie bei konstanter Stromstärke das Verhältnis von H_α zu H_β bei den einzelnen Variationen sich ändert. Wie nur bei der Stromstärke von sechs Akkumulatoren die Röhre gleichmäßig rot leuchtete, so findet auch nur für diese Stromstärke eine gleichmäßige Zunahme der Zahlen für H_β statt, parallel laufend mit der gleichmäßigen Zunahme der absoluten Helligkeit beider Linien. Bei acht und zehn Akkumulatoren treten Abweichungen ein, die ich mir nicht anders erklären kann, als durch ein gegenseitiges Neutralisieren der Spulen und Flaschen. Bei zehn Akkumulatoren und drei Flaschen ist auch das Verhältnis von H_α zu H_β genau dasselbe, als wenn nur der gewöhnliche Induktionsstrom die Röhre zum Leuchten erregte.

Zusammenfassung.

Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß die Energien nur indirekt bestimmt werden konnten. Die Messungen verlieren dadurch natürlich schon an Genauigkeit. Noch viel bedenklicher ist jedoch eine andere Fehlerquelle; bekanntlich beeinflußt jede Änderung der Entladung die Breite der Linien, bei Wasserstoff z. B. in der Weise, daß zuerst die Linien kürzerer Wellenlänge verbreitert werden und dauernd breiter sind, als diejenigen längerer Wellenlänge.

Um die ganze in einer Linie emittierte Energie zu erhalten, müßte man daher die Breite der Linien berücksichtigen, demnach also über die Intensitätskurve der Linie integrieren. Da dies mit dem Auge nicht durchführbar ist, so ergibt sich, daß die Energiezunahme, welche in der Verbreiterung steckt, unberücksichtigt bleibt. Die verbreiterten Linien werden also immer viel zu schwach gemessen. Wenn man z. B. bei Wasserstoff den Einfluß wachsenden Druckes untersucht, dann werden die kurzen Wellenlängen desto mehr unterschätzt, je kürzer sie sind und je höher der Druck ist, die gesuchte Erscheinung wird also zum großen Teil verdeckt werden. Man kann sich den Fall vorstellen, daß sie vollständig verdeckt würde, wenn nämlich der Energiezuwachs nur durch Verbreiterung erfolgt.

Aus diesen und anderen Gründen kann man nicht erwarten, auf dem von mir eingeschlagenen Wege etwas anderes als eine erste ganz rohe Orientierung zu erhalten. Die Ver-

suche sehen so aus, als wären sie quantitativer Natur, sind aber nur roh qualitativ. So ist ja auch nicht einmal die Energie auf ein normales Spektrum umgerechnet. Die Versuche sollten aber auch nur eine erste Orientierung geben, ob und wie weit es lohnt, Zeit und Mittel an eine genauere Untersuchung zu wenden, und diese Frage glaube ich nach meinen Beobachtungen bejahen zu können. Mit steigender Temperatur verschiebt sich auch bei den diskontinuierlichen Gasspektren das Maximum der Energie nach der Seite der kürzeren Wellenlängen. Es dürfte sehr lohnend sein, diese Untersuchungen nun insofern fortzusetzen, als man die Energie der einzelnen Linien genauer zu bestimmen sucht.

Vor allem aber wäre es erwünscht, wenn möglich, noch stärkere Verschiebungen des Energiemaximums zu erzeugen. Es ist mir ja schon gelungen, bei dem geringsten Druck, den ich anwandte, ca. 0,5 mm, und bei Einschaltung von acht Akkumulatoren die Strahlung so zu gestalten, daß sich verhielt: $H_\alpha:H_\beta$ wie 1:0,304. Ich wollte bei so geringen Drucken keine stärkeren Ströme anwenden, da ich öfters die Erfahrung gemacht hatte, daß die Geissleröhren das nicht aushielten. Entweder fielen die Elektroden ab, oder es entstanden Sprünge an der Einschmelzstelle der Elektroden, oder die Glaswand wurde derart angegriffen, daß man die D -Linien im Spektrum erhielt.

Da man bei Wasserstoff nur drei, höchstens vier Werte für die Bestimmung der Energiekurven hat, so müßte die Verschiebung, um eventuell die Lage des Maximums angeben zu können, allerdings derart sein, daß H_β und wenn möglich auch H_γ mehr Energie aussenden, als H_α . Weitere Beobachtungen können aber eventuell sehr dankbare Resultate ergeben. Man erhielte dadurch ziemlich einwandfreie Methoden, um die Temperaturen, denen die Emission der leuchtenden Gase entspricht, zu bestimmen. Den Astronomen wäre damit ein großer Dienst geleistet, da sie dann ja aus der Bestimmung der Energie gewisser Linien in den Spektren der Himmelskörper zwingende Schlüsse ziehen könnten auf deren Temperatur. Sie haben früher schon aus dem Auftreten einzelner Linien Aufschluß über die Temperatur der Himmelskörper zu erhalten gesucht. Dies ist aber ein ganz unberechtigtes Verfahren, da

man den Zusammenhang zwischen dem Spektrum und der Temperatur des dasselbe erzeugenden Körpers nicht kennt. Gegen Schlüsse jedoch, die auf Messungen über die Energieverteilung im Spektrum beruhen, läßt sich nichts einwenden. Campbell¹⁾ hat z. B. die Linien einer Wasserstoffröhre verglichen mit den entsprechenden Linien des Orionnebels. Seine Beobachtungen zeigten zweifellos, daß im Nebel die kürzeren Wellenlängen relativ stärker sind, als im Geisslerrohr. Daß dies die Folge einer höheren Temperatur ist, beweisen schon meine Beobachtungen, wenn dieselben aber in der skizzierten Weise verbessert werden, dann wird man vielleicht die Temperatur des Nebels in Graden Celsius angeben können.

Die obige Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Dem Direktor desselben, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. H. Kayser, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die stetige wohlwollende Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Ebenso ist es mir ein Bedürfnis, den Herren Privatdozenten Dr. A. Hagenbach und Dr. A. Pflüger auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

1) W. W. Campbell, *Astrophys Juorn.* 9. p. 312—316. 1899.

(Eingegangen 5. Januar 1903.)

**8. Elektrometerkapazitäten und die Verwendung
von Elektrometern zur Messung von Elektrizitäts-
mengen; von F. Harms.**

I. Quadrantelektrometer.

Bei der Untersuchung der Leitfähigkeit von Gasen hat man in letzter Zeit häufig das Quadrantelektrometer in verschiedenen Schaltungen zur Messung von Elektrizitätsmengen benutzt. Dabei ist offenbar stillschweigend vorausgesetzt, daß der (mit den üblichen Korrekturen versehene) Ausschlag, den ein Quadrantelektrometer in gewöhnlicher Schaltung zeigt, wenn auf ein Quadrantenpaar eine Elektrizitätsmenge E gebracht wird, dieser Elektrizitätsmenge proportional ist, und daß das Verhältnis zwischen dieser Elektrizitätsmenge und der denselben Ausschlag hervorbringenden Potentialdifferenz die Kapazität des Quadrantenpaares bedeutet. Auf dieser Annahme scheinen die Angaben von Elektrometerkapazitäten zu beruhen, die sich in der Litteratur finden.¹⁾ Tatsächlich liegen die Verhältnisse aber komplizierter. Das nach der Methode der Ladungsteilung bestimmbare Verhältnis Ladung: Potential gibt nicht die wahre Kapazität der Quadranten an, sondern eine scheinbare.

Unter wahrer Kapazität eines Konduktors soll im folgenden das Verhältnis Ladung: Potential verstanden werden, wenn alle anderen Leiter zur Erde abgeleitet sind. Scheinbare Kapazität ist das Verhältnis Ladung: Potential, wenn die in der Nähe befindlichen Konduktoren sich in demselben elektrischen Zustande befinden, in dem sie sich bei einer Messung befinden. Die wahre Kapazität ist unabhängig von Nadelladung und Empfindlichkeit, während die scheinbare stark davon abhängig ist.

¹⁾ Auch die Bemerkung bei Kohlrausch (Lehrbuch der prakt. Physik, 9. Aufl. p. 526), über die Kapazität des Quadrantelektrometers und seine Veränderlichkeit mit dem Ausschlag, kann leicht mißverstanden werden (vgl. unten p. 823).

Die Quadrantenpaare $Q_1 Q_2$ und die Nadel N seien durch die Elektrizitätsmengen $e_1 e_2 e_3$ zu den Potentialen $v_1 v_2 v_3$ geladen. Dann gelten folgende Gleichungen:

$$(1) \quad \begin{cases} e_1 = a_{11} v_1 + a_{12} v_2 + a_{13} v_3, \\ e_2 = a_{21} v_1 + a_{22} v_2 + a_{23} v_3, \\ e_3 = a_{31} v_1 + a_{32} v_2 + a_{33} v_3. \end{cases}$$

Hier bedeuten die mit zwei gleichen Indizes versehenen Koeffizienten die Kapazitäten bei Erdung aller übrigen Konduktoren, die mit verschiedenen Indizes versehenen die Induktionskoeffizienten ($a_{mn} = a_{nm}$).

Kapazitäten und Induktionskoeffizienten ändern sich bei einer Konfigurationsänderung des Systems; bei einer Drehung der Nadel um den kleinen Winkel ϑ kann man sie als lineare Funktionen von ϑ betrachten. ϑ soll positiv gerechnet werden, wenn die Nadel sich von dem Quadranten 1 zum Quadranten 2 bewegt. Dann ist:

$$(2) \quad \begin{cases} a_{11} = \alpha - \beta \vartheta, \\ a_{12} = a_{21} = -b, \\ a_{13} = a_{31} = -(\gamma - \beta \vartheta), \\ a_{22} = \delta + \beta \vartheta, \\ a_{23} = a_{32} = -(\gamma + \beta \vartheta), \\ a_{33} = c, \end{cases}$$

wo $\alpha \beta \gamma \delta b c$ Konstanten sind.

Ist

$$(3) \quad W = \frac{1}{2} (e_1 v_1 + e_2 v_2 + e_3 v_3)$$

die elektrische Energie des Systems, so muß die Nadel sich drehen um einen (kleinen) Winkel ϑ , der bestimmt ist durch die Gleichung:

$$(4) \quad \frac{\partial W}{\partial \vartheta} = R \vartheta,$$

wo R eine die Empfindlichkeit der Nadelsuspension bedingende Konstante ist. Setzt man die unter Berücksichtigung von (2) aus (1) gewonnenen Werte von $e_1 e_2 e_3$ in (3) ein, so erhält man nach der Differentiation für konstante Potentiale:

$$(5) \quad \frac{\partial W}{\partial \vartheta} = R \vartheta = \beta (v_1 - v_2) \left(v_3 - \frac{v_1 + v_2}{2} \right).$$

Dies ist die gewöhnliche Elektrometerformel; für $v_2 = 0$ geht sie über in

$$(6) \quad R \vartheta = \beta v_1 \left(v_3 - \frac{v_1}{2} \right)$$

und, wenn v_3 groß ist gegen v_1 , in

$$(7) \quad R \vartheta = \beta v_1 v_3.$$

Wir wollen jetzt annehmen, die Nadel sei auf ein bestimmtes konstantes Potential v_3 geladen, Q_2 sei zur Erde abgeleitet und auf dem Quadranten Q_1 eine bestimmte Elektrizitätsmenge e_1 vorhanden. Dann ergibt sich aus Formel (1) und (2) ohne weiteres

$$e_1 = (\alpha - \beta \vartheta) v_1 - (\gamma - \beta \vartheta) v_3.$$

Da v_3 groß gegen v_1 sein soll, so ist:

$$e_1 = \alpha v_1 - \gamma v_3 + \beta \vartheta v_3;$$

setzt man hierin den Wert von v_1 aus (7) ein, so erhält man:

$$(8) \quad e_1 = -\gamma v_3 + \left(\frac{\alpha R}{\beta v_3} + \beta v_3 \right) \vartheta.$$

Für $\vartheta = 0$ ergibt sich hieraus die bei abgeleiteten Quadranten auf Q_1 influenzierte Elektrizitätsmenge als:

$$e_0 = -\gamma v_3.$$

Diese Elektrizitätsmenge befindet sich auf Q_1 , wenn bei geladener Nadel die Erdleitung von Q_1 aufgehoben wird. Bringen wir nun noch die Elektrizitätsmenge E hinzu, so erhalten wir für den so entstehenden Ausschlag ϑ die Gleichung:

$$(8^*) \quad e_1 = E + e_0 = -\gamma v_3 + \left(\frac{\alpha R}{\beta v_3} + \beta v_3 \right) \vartheta$$

oder:

$$(9) \quad E = \left(\frac{\alpha R}{\beta v_3} + \beta v_3 \right) \vartheta.$$

D. h. unter diesen Umständen ist der Ausschlag der auf den Quadranten gebrachten Elektrizitätsmenge proportional.¹⁾

1) Dies stimmt mit der Erfahrung überein. Vgl. Physik. Zeitschr. 4. p. 13. 1902.

Die Empfindlichkeit für Messung von Potentialdifferenzen wird gemessen durch

$$\varepsilon_0 = \frac{\vartheta_0}{v_1} = \frac{\beta v_2}{R},$$

die für Elektrizitätsmengen durch:

$$\varepsilon = \frac{\vartheta}{E} = \frac{\beta v_2}{\alpha R + \beta^2 v_2^2} \quad 1)$$

Man kann nun die Empfindlichkeit durch Variation von R oder durch Variation von v_2 ändern; wie man aus obigen Formeln sieht, wird dadurch die Empfindlichkeit für Potentialdifferenzen in anderer Weise geändert, als die für Elektrizitäts-

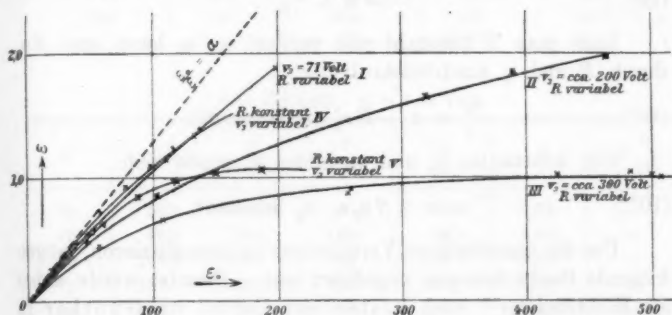


Fig. 1.

mengen (vgl. Fig. 1). Dies liegt nicht etwa an der Änderung der Kapazität mit dem Ausschlage — ich werde weiter unten zeigen, daß diese Änderung sehr klein ist —, sondern daran, daß das Potential des Quadranten nicht nur von der ihm

1) Diese Formel kann man auch schreiben:

$$\varepsilon = \frac{\beta v_2}{\alpha R \left[1 + \frac{\beta^2 v_2^2}{\alpha R} \right]};$$

statt der wahren Kapazität α tritt also die scheinbare auf

$$\alpha \left[1 + \frac{\beta^2 v_2^2}{\alpha R} \right];$$

der Unterschied zwischen wahrer und scheinbarer Kapazität wird um so kleiner, je größer die Kapazität α , je niedriger die Nadelladung v_2 und je empfindlicher die Suspension ist (R).

künstlich zugeführten Elektrizitätsmenge abhängt, sondern von der Summe aus dieser und der von der Nadel in der Nullstellung influenzierten.

Faßt man die Gleichungen:

$$\epsilon_0 = \frac{\vartheta_0}{V_1} = \frac{\beta v_3}{R}$$

und

$$\epsilon = \frac{\vartheta}{E} = \frac{\beta v_3}{\alpha R + \beta^2 v_3^2}$$

zusammen, so erhält man für das Verhältnis der Empfindlichkeiten:

$$(10) \quad \frac{\epsilon_0}{\epsilon} = \alpha + \frac{\beta^2 v_3^2}{R}.$$

Läßt man R konstant und variiert v_3 , so kann man βv_3 durch R und ϵ_0 ausdrücken:

$$(10^*) \quad \frac{\epsilon_0}{\epsilon} = \alpha + R \epsilon_0^2 \quad (R \text{ konstant}).$$

Für konstantes v_3 und variables R ergibt sich

$$(10^{**}) \quad \frac{\epsilon_0}{\epsilon} = \alpha + \beta v_3 \epsilon_0 \quad (v_3 \text{ konstant}).$$

Um die quantitativen Verhältnisse zu demonstrieren, mögen folgende Beobachtungen angeführt sein. Benutzt wurde dabei ein Elektrometer¹⁾ nach Elster und Geitel von Günther in Braunschweig und zwar aus dem Grunde, weil seine Isolation sich leicht ganz vorzüglich erhalten ließ und weil es eine bequeme Regulierung des Empfindlichkeitsfaktors R gestattete dadurch, daß man den an der Elektrometernadel befestigten kleinen Richtungsmagneten durch Näherung von Magneten stasierte bez. astasierte.

In den folgenden Tabellen bedeutet N das Potential der Nadel, ϑ_0 den (einseitigen) Ausschlag für 1 Westonelement, ϑ den Ausschlag, der entstand, wenn eine unter einer Glasglocke befindliche Kugel von 3 cm Radius (Kapazität = 4,0 cm) auf K Volt geladen, und nachdem sie 1 Min. sich selbst überlassen war, mit dem Elektrometer verbunden wurde.

1) Versuche mit zwei Dolezalekschen Elektrometern von verschiedener Empfindlichkeit ergaben qualitativ dieselben Resultate; quantitative Versuche habe ich nicht gemacht, da hierzu die Isolation ihrer Quadranten nicht ausreichend war.

A. Empfindlichkeit durch Änderung der Astasierung variiert.

Tabelle I.

 $N = 71 \text{ Volt}, K = 71 \text{ Volt}, \varepsilon_1 = 1,02 \text{ Volt.}$

ϑ_0	ϑ beob.	ϑ ber.	$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}$	S
9,6	33,0	32,7	81,0	5,10
16,3	54,1	54,0	84,1	5,09
36,1	116,2	116,0	86,3	5,08
52,0	164	165	88,0	5,10
113,5	330	327	95,6	5,09
145	405	403	99,4	5,11
204	540	530	105	5,10

 $\alpha = 82,2 \text{ cm}, \beta = 1,6 \times 10^{-3}.$

Tabelle II.

 $N = 193 \text{ Volt}, \varepsilon_1 = 1,02 \text{ Volt.}$

K	ϑ_0	ϑ beob.	ϑ ber.	$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}$	S	$S \frac{70}{30}$
70	26,2	80,8	80,0	90,5	5,03	—
70	49,5	140	138	98,4	5,05	—
70	105,3	247	246	118	5,06	—
70	327	461	485	197	5,08	—
30	326	203	202	190	2,20	5,13
30	398	219	215	213	2,17	5,06
30	486	238	232	241	2,18	5,08

 $\alpha = 83,2 \text{ cm}, \beta = 1,7 \times 10^{-3}.$

Tabelle III.

 $N > 300 \text{ Volt (nicht ganz konstant).}$

K	ε_1	ϑ_0	ϑ beob.	ϑ ber.	$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}$
70	1,02	58,8	130,7	126	125
70	1,02	110	184	195	167
70	1,02	261	250	247	291
30	1,02	264	110	105	282
30	0,34	88	110	105	282
30	0,34	144	122	117	416
30	0,34	164	125	120	465
70	0,34	170	284	284	500
70	0,34	173	281	287	510

 $\alpha = 77 \text{ cm.}$

B. Empfindlichkeit durch Variieren der Nadelladung geändert.

Tabelle IV.

N u. K	v_1	ϑ_0	ϑ beob.	ϑ ber.	$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}$	$S \frac{70}{K}$
70	1,02	140	388	386	98,5	4,98
60	—	120	303	298	93,6	5,02
50	—	99,3	221	210	89,1	5,01
40	—	79,5	147	142	84,7	5,07
30	—	59,5	85	81	82,2	5,02
20	—	40,0	37,0	37,4	85,2?	4,88?
10	—	20,0	10,0	9,5	78,4	4,95

$$\alpha = 80,2 \text{ cm}, \quad \beta = 1,8 \times 10^{-3}.$$

Tabelle V.

$$v_1 = 1,02 \text{ Volt}, \quad K = 71 \text{ Volt}.$$

N	ϑ_0	ϑ beob.	ϑ ber.	$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}$
43	30,5	98,5	100	86,4
85	60,0	174	183	96
125	90,0	243	245	103
165	121	260	287	120
207	154	299	310	144
250	192	305	320	176
71	49,3	156	155	87,8

$$\alpha = 83,7 \text{ cm}, \quad R = 2,6 \times 10^{-3},$$

$$\beta = 1,9 \times 10^{-3},$$

Aus den beobachteten Ausschlägen ϑ_0 und ϑ wurde zunächst das Verhältnis der Empfindlichkeiten $\varepsilon_0/\varepsilon$ berechnet; dieses Verhältnis ist die scheinbare Kapazität des Quadrantenpaares (mit Zuleitungen). Die Tabellen zeigen, daß $\varepsilon_0/\varepsilon$ mit der Empfindlichkeit wächst. Zeichnet man die Kurven, die die Abhängigkeit des $\varepsilon_0/\varepsilon$ von ε_0 darstellen (Fig. 2), so konvergieren die für die verschiedenen Tabellen gezeichneten Kurven für $\varepsilon_0 = 0$ sehr nahe auf denselben Punkt. Dieser Punkt entspricht der wahren Kapazität (α) des Quadrantenpaares für $\vartheta = 0$.

Die bei den einzelnen Tabellen angegebenen Werte α sind aus den Gleichungen (10*) bez. (10**) berechnet, ebenso β unter Zuhilfenahme der Gleichung (7).

Die Mittelwerte von α und β sind ¹⁾

$$\alpha = 82,3, \quad \beta = 1,8 \times 10^{-3}.$$

[Die wahre Kapazität der Quadranten (mit Zuleitungen) ist demnach:

$$C = (82,3 + 1,8 \times 10^{-3} \vartheta) \text{ cm.}$$

ϑ ist in Millimetern Ausschlag gezählt. (Skalenabstand 1900 mm). Die Kapazität ändert sich also bei einem Ausschlag

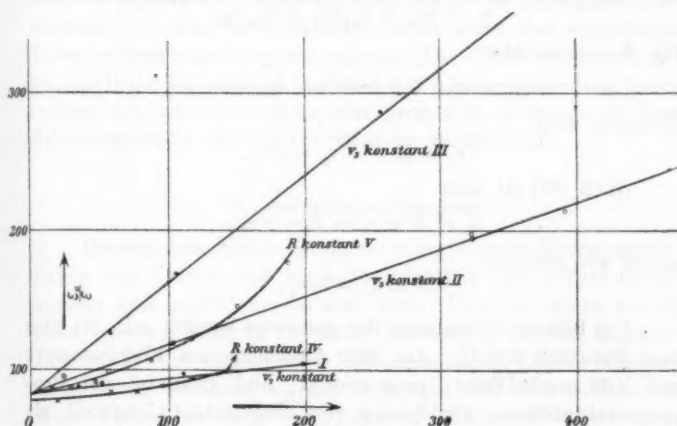


Fig. 2.

von 1000 mm erst um etwa 2 Proz.] Mit Hilfe dieser Mittelwerte wurden die unter $\vartheta_{\text{ber.}}$ stehenden Zahlen berechnet. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist meist überraschend gut.

Man kann zur Messung von Elektrizitätsmengen noch eine andere Methode benutzen. Dem Quadranten 1 sei auf die oben beschriebene Weise eine Elektrizitätsmenge E zu-

1) Dabei ist Tab. III unberücksichtigt geblieben, weil die Nadel-
ladung ihrem absoluten Werte nach nicht bestimmt wurde und die
Resultate wegen Potentialschwankungen der ladenden Trockenzelle nicht
ganz sicher sind.

geführt; dann kann man den dadurch entstandenen Ausschlag des Elektrometers dadurch auf Null zurückführen, daß man an den Quadranten 2 ein passendes Potential legt. Beim Ausschlag $\vartheta = 0$ haben offenbar beide Quadrantenpaare dasselbe Potential, das man an einem mit 2 verbundenen Voltmeter ablesen kann. Dies Potential ist unabhängig von der Empfindlichkeit, was ganz plausibel ist, da ja die Nadel stets in dieselbe Lage zurückgeführt wird; dies folgt natürlich auch aus den oben abgeleiteten Formeln.

Aus Formel (1) folgt ($v_1 = v_3$):

$$e_1 = (a_{11} + a_{12})v_2 + a_{13}v_3,$$

für $\vartheta = 0$ ist aber

$$a_{11} = \alpha, \quad a_{12} = -b, \quad a_{13} = -\gamma,$$

demnach wird:

$$e_1 = (\alpha - b)v_2 - \gamma v_3.$$

Nach (8*) ist aber

$$e_1 = E + e_0 = E - \gamma v_3,$$

sodaß wir erhalten

$$E = (\alpha - b)v_2.$$

Die Elektrizitätsmenge, die gemessen werden soll, ist also dem Potential auf Q_3 , das den Ausschlag des Elektrometers auf Null zurückführt, proportional; und zwar ist der Proportionalitätsfaktor unabhängig vom Nadelpotential sowohl, als auch von der Richtkraft der Nadelsuspension. Die unter S angeführten Zahlen der Tabellen I, II, IV bezeichnen die kompensierende Spannung in Volt; sie sind so gut wie konstant. Diese Methode der Messung dürfte in vielen Fällen zu empfehlen sein.

Aus den Beobachtungen ergibt sich der Wert:

$$\alpha - b = \frac{E}{S} = 55,5 \text{ cm.}$$

Der Induktionskoeffizient zwischen den beiden Quadrantenpaaren ist demnach

$$b = 82,3 - 55,5 = 26,8 \text{ cm.}$$

Von anderen Schaltungen seien noch folgende erwähnt.

1. Die Quadranten werden auf konstantem Potential gehalten, die zu messende Elektrizitätsmenge wird der Nadel zugeführt.¹⁾ Wie sich aus einer der obigen analogen Berechnung ergibt, sind auch in diesem Falle die Ausschläge den zugeführten Elektrizitätsmengen proportional. Die scheinbare Kapazität ändert sich in ähnlicher Weise, wie in dem oben betrachteten Falle.

2. Die Nadel wird mit konstanter Elektrizitätsmenge geladen; die zu messende Elektrizitätsmenge wird einem Quadranten zugeführt.²⁾ Diese Schaltungsweise ist prinzipiell nicht einwandfrei, da die Ausschläge nicht mehr den zugeführten Elektrizitätsmengen proportional sind. Die Abweichungen werden bei der Höhe der von Rutherford und Allen verwandten Nadelladung wahrscheinlich nicht sehr groß sein, jedenfalls ist diese Schaltungsweise nur mit Vorsicht zu gebrauchen.

II. Goldblattelektrometer.

Die auf dem Elektroskopprinzip beruhenden Elektrometer³⁾ haben den Vorteil, daß sie außerordentlich gut isoliert werden können und leicht transportabel sind. Dagegen eignen sie sich ohne weiteres nicht zu absoluten Messungen, da ihre Kapazität sich nur schwer einwandfrei bestimmen läßt. Die im folgenden mitgeteilten Versuche wurden angestellt, um eine Methode zur Kapazitätsbestimmung zu probieren. Zunächst wurde untersucht, wie weit man die Kapazität dieser Instrumente als konstant, unabhängig vom Ausschlag, ansehen kann. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Kapazitätsänderungen jedenfalls sehr gering sind. Das Verfahren war das folgende: Zunächst wurde das Elektrometer fest aufgestellt, wie es später benutzt werden sollte, und sehr genau geeicht; dazu wurde die Ablesung mit einem in $2\frac{1}{2}$ m Entfernung aufgestellten Fernrohr vorgenommen und immer an derselben Kante des Blättchens abgelesen. (Diese Art der Ablesung ist für genaue Messungen im Laboratorium sehr zu empfehlen.) Die Blättchen wurden mit der nicht ge-

1) Th. Wulf, Ann. d. Phys. 9. p. 949. 1902.

2) E. Rutherford u. S. J. Allen, Physik. Zeitschr. 3. p. 225. 1902.

3) J. Elster u. H. Geitel, Physik. Zeitschr. 1. p. 11. 1899.

erdeten Klemme des zum Messen der Eichspannung dienenden Präzisionsvoltmeters verbunden.

(Die so ausgeführte Eichung ist im allgemeinen auf 1—2 Volt zuverlässig bei einem Elektrometer, das bei ca. 270 Volt über die Skala geht. Die Empfindlichkeit bleibt gut konstant, wenn man vermeidet, durch eine gelegentliche zu große Ladung die Blättchen zum Anschlagen an die Schutzbacken zu bringen.)

Es wurde nun die Elektrizitätsmenge gemessen, die eine bestimmte Potentialerhöhung hervorbrachte. Zur Übertragung der dazu nötigen kleinen aber konstanten Elektrizitätsmenge auf den Zerstreuungszylinder des Elektrometers benutzte ich von einer geladenen Kapillare abfallende Tropfen. Läßt man die Entfernung zwischen Abtropfstelle und Elektrometer groß genug, so kann man annehmen, daß jeder auf das Elektrometer fallende Tropfen ihm dieselbe Elektrizitätsmenge zuführt. Der zu dem Elektrometer gehörige Zerstreuungszylinder wurde ersetzt durch einen anderen von genau gleichen Dimensionen, der nur in seiner oberen Fläche eine Öffnung von 1 cm Durchmesser zeigte, durch die die Tropfen in das Innere des Zylinders *A* gelangten (Fig. 3). Der zu dem Schutzgehäuse gehörige Deckel *D* hatte eine korrespondierende Öffnung. Der Inhalt der Kapillare (Quecksilber, Wasser oder Alkohol) wurde mit einer konstanten Spannung (Akkumulatorenbatterie) verbunden, und die Anzahl der Tropfen bestimmt, die nötig waren, um einen bestimmten Ausschlag am Elektrometer hervorzurufen; das Bild der fallenden Tropfen wurde in einem passend aufgestellten Spiegel mit Hülfe des zur Ablesung des Elektrometers dienenden Fernrohrs gleichzeitig beobachtet.

In den folgenden Tabellen bedeutet *V* das Potential, das *n* in den Zylinder *A* gefallene Tropfen hervorrufen; n/V ist cet. par. der Kapazität proportional. *v* ist das Potential der die Tropfen ladenden Batterie, *r* der Radius¹⁾ der Tropfen.

Die Werte für n/V steigen alle mit dem Ausschlag an, doch sind die Unterschiede von etwa 125 Volt bis 250 Volt so gering, daß sie praktisch nicht in Betracht kommen. Ob

1) *r* wurde durch Wägung bestimmt; ein wesentlicher Unterschied zwischen der Größe eines geladenen und eines ungeladenen Tropfens konnte bei den zur Anwendung kommenden niedrigen Potentialen nicht konstatiert werden.

die für geringe Ausschläge gefundenen Werte den Tatsachen entsprechen, vermag ich nicht zu entscheiden; die Ablesungsfehler sind bei den kleinen Ausschlägen so groß, daß sie eventuell die Unterschiede erklären könnten.

Tabelle VI.

Wassertropfen: $r = 1,66 \text{ mm}$							Quecksilbertropfen: $r = 0,63 \text{ mm}$			
V	$v = 80$		$v = 120$		$v = 160$		$v = 128$		$v = 246$	
	n	$\frac{n}{V}$	n	$\frac{n}{V}$	n	$\frac{n}{V}$	n	$\frac{n}{V}$	n	$\frac{n}{V}$
66	68	0,96	48	0,65	31	0,47	163	0,247	75	0,114
95	89	0,94	62	0,65	45	0,47	235	0,247	111	0,117
117	112	0,96	80	0,68	57	0,49	308	0,263	147	0,126
138	133	0,96	94	0,68	67	0,49	368	0,277	180	0,130
156	153	0,98	108	0,69	77	0,49	422	0,270	204	0,130
175	172	0,98	120	0,69	85	0,48	476	0,272	229	0,131
192	—	—	133	0,69	95	0,50	535	0,279	256	0,133
209	—	—	146	0,70	103	0,49	591	0,283	281	0,135
226	—	—	158	0,70	112	0,50	640	0,283	303	0,134
242	—	—	169	0,70	121	0,50	690	0,284	327	0,135

Wenn diese Methode auch für die relativen Werte der Kapazität brauchbare Resultate ergibt, so eignet sie sich doch nicht für absolute Bestimmungen, da man die Elektrizitätsmenge auf dem einzelnen Tropfen nicht berechnen kann. Dies wird möglich ¹⁾, wenn man die Tropfen von einer Kugel abtropfen läßt; die Elektrizitätsverteilung auf zwei sich berührenden Kugeln ist bekannt. ²⁾

Ist v das gemeinsame Potential der Kugeln mit den Radien r und R , so ist die Elektrizitätsmenge auf der Kugel mit dem Radius r (wenn $s = 1, 2, 3, 4 \dots \infty$ ist):

$$(11) \quad E_r = v \sum_{s=1}^{\infty} \frac{r^2 R}{s(r+R)\{s(r+R)-r\}}$$

1) Dabei wurden die Tropfen als Kugeln betrachtet, was nur mit gewisser Annäherung richtig ist.

2) Vgl. z. B. J. C. Maxwell, Elektr. u. Magnetism., I. Deutsch von B. Weinstein, p. 236. 1883.

Nimmt man nun R groß an gegen r , so wird:

$$(12) \quad E_r = v \frac{r^2}{R} \sum_1^{\infty} \frac{1}{s^2} = v \frac{r^2}{R} \frac{\pi^2}{6}.$$

Ebenso ergibt sich

$$(13) \quad E_R = v \times R,$$

d. h. die Ladung auf R ändert sich durch die kleine Kugel nicht.

(12) kann man auch schreiben:

$$(2') \quad E_r = v \cdot r \times \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{r}{R}.$$

Die Ladung von r ist also ganz bedeutend kleiner, als wenn r sich frei im Raum befände. Infolgedessen darf man

die Tropfen nicht zu klein bez. die große Kugel nicht zu groß machen, wenn man gut meßbare Elektrizitätsmengen übertragen will. Ich verwandte als große Kugel eine Hohlkugel aus Messing von 4,5 cm Radius, der Tropfenradius wurde zwischen 1,5 und 2,6 mm variiert. Durch die Hohlkugel (K) war eine Kapillare (S) (Fig. 3) geführt, deren unteres Ende genau mit der Kugeloberfläche abschnitt, und von dem Metall der Kugel durch einen möglichst schmalen Luftspalt getrennt war; dieser war nötig, damit die Tropfen sich regelmäßig ausbildeten, und das geschieht besser an der gut benetzbaren Glaswand der Kapillare, als an dem Metall der

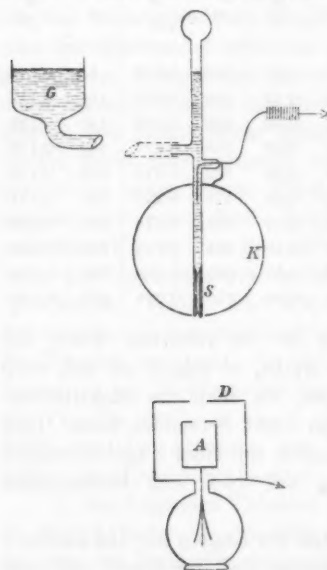


Fig. 3.

Kugel. Die Flüssigkeit wurde der Kapillaren aus dem Reservoir G zugeführt, durch dessen Heben und Senken die Geschwindigkeit des Austropfens reguliert werden konnte. Die Resultate waren nicht so regelmäßig wie bei den relativen Messungen, weil hier größere Tropfen verwandt werden mußten. Nachstehendes Beispiel mag die Verhältnisse illustrieren:

Tabelle VII.

Alkoholtropfen.

 $r = 1,56 \text{ mm}$, $v = 220 \text{ Volt}$.

V	n	$\frac{n}{V}$	V	n	$\frac{n}{V}$
110	602	5,5	217	1136	5,2
148	742	5,0	233	1226	5,3
160	832	5,3	250	1306	5,2
180	956	5,3	276	1381	5,0
200	1048	5,2			

Hier könnte man an eine Fehlerquelle denken. Das Abtropfen der 1400 Tropfen dauerte 18 Min. und während dieser Zeit geht ein Teil der Ladung durch die Leitfähigkeit der Luft verloren. Es wurde deshalb nach jedem Versuch dieser Verlust bestimmt; er entsprach für den obigen Fall in 18 Min. 3 Volt Spannungsabnahme, ist also vollständig zu vernachlässigen.

Bezeichnet n die Anzahl der Tropfen, die eine Potentialerhöhung von V Volt am Elektrometer hervorrufen, r den durch Wägung bestimmten Tropfenradius, v das Potential der großen Kugel, R deren Radius, so ist die Kapazität des Elektrometers gegeben als

$$C = \frac{n}{V} \cdot \frac{\pi^2}{6} \cdot r v \frac{r}{R}.$$

Die Werte der folgenden Tabelle wurden mit verschiedenen Kapillaren und verschiedenen Substanzen an verschiedenen Tagen erhalten:

Substanz	r (mm)	v (Volt)	$\frac{n}{V}$	C (cm)
Alkohol	1,56	220	5,22	10,1
Wasser	2,58	217	1,89	9,9
Alkohol	1,90	216	3,67	10,3

(Daß die Differenz zwischen dem größten und kleinsten Wert nur 4 Proz. beträgt, dürfte übrigens wohl zufällig sein.)

Der Mittelwert $C = 10,1 \text{ cm}$ wird aber auf etwa 5 Proz. richtig sein. Diese Genauigkeit genügt für alle lufterlektrischen Versuche und da eine solche Kapazitätsbestimmung ziemlich einfach auszuführen ist, so würde es sich empfehlen, mit Hilfe derselben die lufterlektrischen Messungen auf absolutes Maß zurückzuführen.

Würzburg, Physikalisches Institut, Dezember 1902.

(Eingegangen 2. Januar 1903.)

9. *Einige Versuche mit der Salvionischen Mikrowage; von J. Giesen.*

Die besten Wagen gestatten bei einer Belastung von 1 kg noch 0,1—0,01 mg zu wiegen, d. h. eine Größe bis auf ein Zehnmilliontel ihres Betrages zu bestimmen. Sie sind damit die empfindlichsten Instrumente, die wir überhaupt besitzen. Das Verhältnis ändert sich aber, wenn wir nicht 1 kg, sondern 1 g oder noch kleinere Gewichte zu bestimmen haben; da die erreichbare Grenze von 0,1 mg bestehen bleibt, sinkt die relative Empfindlichkeit mit dem Gewichte, und für die Wägung von 1 mg ist die Wage ein außerordentlich unempfindliches Instrument. Es ist daher offenbar wünschenswert, ein Instrument zu haben, welches auch kleinere Gewichte mit großer Genauigkeit zu ermitteln gestattet.

Im Jahre 1886 haben Warburg und Ihmori eine kleine Wage konstruiert — und Ihmori hat diese später noch verfeinert —, welche mit Spiegelablesung einen Ausschlag von 30 Skalenteilen für 0,1 mg gab. Die Herstellung und Benutzung der Wage ist aber sehr schwierig, und wohl aus diesem Grunde ist sie später nicht weiter verwendet worden. Während sie auf dem gewöhnlichen Prinzip der Wage beruht, hat vor kurzem Salvioni¹⁾ nach einem ganz anderen Prinzip eine Wage gebaut, die äußerst einfach herzustellen und bequem zu gebrauchen ist. Er nennt sie Mikrowage; man kann ihre Empfindlichkeit leicht so weit treiben, daß man 0,001 mg wiegen kann.

Die Wage beruht auf dem Prinzip, daß ein an einem Ende fest eingeklemmter Stab bei einer Belastung des anderen Endes sich verbiegt um eine Strecke — den sogenannten Biegungspfeil —, die dem angehängten Gewichte proportional ist, bei verschiedenen Stäben proportional ist der dritten Po-

1) E. Salvioni, Misura di masse comprese fra $g\ 10^{-1}$ e $g\ 10^{-6}$, Messina 1901.

tenz der Länge, umgekehrt der vierten Potenz des Radius bei kreisförmigem Querschnitte. Nimmt man als Stab einen dünnen Glasfaden und beobachtet die Senkung mit einem Mikroskop, so erreicht man leicht die angegebene Empfindlichkeit.

Salvioni hat seine Wage schon zu einigen interessanten Beobachtungen angewandt, z. B. nachweisen können, daß riechende Substanzen, wie Moschus, an Gewicht abnehmen.¹⁾

Es schien mir, daß die Salvionische Wage eine wertvolle Bereicherung unseres physikalischen Instrumentariums bilde und daß sie für viele Zwecke mit großem Vorteile benutzt werden könne. Der Zweck der folgenden Zeilen ist, ihre Brauchbarkeit durch einzelne Beispiele nachzuweisen. Diesem Zwecke entsprechend habe ich nirgends versucht, größte Genauigkeit zu erreichen und alle Fehlerquellen gewissenhaft zu berücksichtigen, sondern es handelte sich nur um mehr orientierende Vorversuche. Es sind dabei naturgemäß solche Fälle herausgesucht, bei denen die Vorzüge der Wage sich geltend machen:

1. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Gase. Hier gewährt die Wage den Vorteil, daß sie einen sehr kleinen Raum beansprucht, daher sich die Temperatur leicht konstant halten läßt und sehr wenig Gas nötig ist.

2. Die Verdichtung von Wasserdampf an festen Körpern. Hier kam die Empfindlichkeit der Wage besonders zur Geltung.

3. Die Adsorption von Gasen. Hier kam einerseits die Empfindlichkeit zur Geltung, andererseits die Schnelligkeit der Anzeigen, die erlaubte, den zeitlichen Verlauf der Adsorption zu verfolgen.

Beschreibung der Mikrowage.

Die von Prof. Salvioni erfundene und benutzte Wage bestand, wie schon in der Einleitung bemerkt, aus einem feinen Glasfaden, den er an einem Ende festklemmte, während auf das andere mittels Siegelack eine dünne Nadelspitze aufgeklebt war. Auf dieser ruhte ein Platinhäkchen, an das die zu bestimmenden Gewichte gehängt wurden. Außerdem war nahe dem freien Ende des Fadens ein zweiter aufgekittet,

1) E. Salvioni, Sulla volatilizzazione del muschio, Messina 1901.

der mehrfach gebogen war und einen Spinnwebfaden trug. Die Anordnung wird am besten durch Fig. 1 klar.

c ist die Ansatzstelle der Nadelspitze, *b* die des zweiten Fadens, *s* ist der Spinnwebfaden. Die Verbiegungen waren nirgends derart, daß der Faden aus der Ebene der Zeichnung heraustrat.



Fig. 1.

Wurde nun ein Gewicht an den Platinhaken gehängt, so senkte sich der Spinnwebfaden. Seine Verschiebungen wurden mit einem mit Mikrometerokular versehenen Mikroskop beobachtet und gemessen.

Diese Wage wurde in einen luftdicht verschließbaren Glaskasten gebracht, in dessen eine Wand das Mikroskop eingelassen war. Durch einen komplizierten Mechanismus wurde der Spinnwebfaden von außen in das Gesichtsfeld des Mikroskopes gebracht. Ebenso wurden die Gewichte, die sich in dem Glaskasten befanden, von außen an die Wage gehängt.

Bei meinen Versuchen traf ich einige Vereinfachungen von dieser Anordnung. Statt den Spinnwebfaden vor das Mikroskop, brachte ich das Mikroskop vor den Spinnwebfaden. Während ich also auch die Wage in einen Glaskasten brachte, ließ ich das Mikroskop vollständig außerhalb desselben. Außerdem gab ich dem aufgeklebten Glasfaden, der den Spinnwebfaden trug, bei *a* (Fig. 1) eine Biegung senkrecht zur Ebene der Zeichnung, daß also auch der Spinnwebfaden senkrecht zur Ebene des belasteten Fadens stand. Infolgedessen befanden sich Wage und Mikroskop in einer Richtung, während sie bei Salvioni senkrecht zueinander standen, wie man an der Hand der Fig. 1 erkennt.

Der Glaskasten, in den ich die Wage brachte, bestand aus einem zylindrischen Gefäß von 14 cm Länge. Der Durchmesser des Querschnittes betrug 10 cm. Vorn und hinten war es offen. Durch planparallele Spiegelglasplatten von 8 mm Dicke, die auf die geschliffenen, eingefetteten Ränder aufgelegt

wurden, konnte er luftdicht verschlossen werden. In die Seitenwand war ein Loch gebohrt, mittels dessen er mit einer Toepler-Hagenschen Quecksilberluftpumpe und sonstigen Apparaten in Verbindung gesetzt werden konnte.

Dieser Kasten wurde so, daß die Mantelfläche horizontal zu liegen kam, mit Schrauben auf einen halbzyllindrisch ausgeschnittenen Holzblock befestigt, der auf einen in die Wand eingelassenen Tisch fest aufgekittet wurde. Dadurch wurden Erschütterungen der Wage vermieden. Auf den Boden des Gefäßes war eine Glasplatte und auf diese eine Messingschiene aufgeklebt. Dieser Schiene entlang glitt ein Schlitten in sogenannter Schwalbenschwanzform. Der Schlitten trug ein rundes Messingsäulchen, an dem ein zweiter Schlitten horizontal drehbar und vertikal verschiebbar angebracht war. An diesen letzteren wurde ein kleines Blech angeschraubt, von dem nebenstehende Fig. 2 eine Skizze giebt.

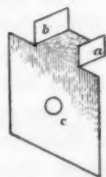


Fig. 2.

Bei *a* und *b* waren zwei Ösen in dasselbe gebohrt, durch welche der als Wage dienende Glasfaden gezogen wurde (vgl. auch Fig. 1 bei *d*). Auf den Zwischenraum zwischen *a* und *b* träufelte ich etwas Siegelack, um die Wage zu befestigen. Diese ganze Anordnung ist ähnlich der von Salvioni getroffenen. Um eine bei *c* angebrachte Öffnung war das Blech und damit die Wage in einer vertikalen Ebene drehbar.

Die Länge der benutzten Glasfäden betrug ca. 8 cm. Der Querschnitt war je nach der benötigten Empfindlichkeit verschieden.

Zur Herstellung von Gewichten wurde so verfahren: Von einem Aluminiumdraht von 0,1 mm Durchmesser wurden 20 Stückchen von 4 mm Länge abgeschnitten und zusammen auf einer gewöhnlichen Wage gewogen. Reiterartig gebogen konnten sie an die Salvionische Wage gehängt werden. Ein Zwanzigstel des Gesamtgewichtes wurde als ihr wahres Gewicht betrachtet; für genaue Wägungen hätte natürlich ihr Gewichtsverhältnis mit der Mikrowage ermittelt werden müssen.

Über die bei diesem Instrument in Betracht kommende elastische Nachwirkung hat Salvioni eingehende Versuche

gemacht, auf die hier der Kürze wegen verwiesen sei. Seine Ergebnisse wurden von mir berücksichtigt.

Ich bediente mich eines Hartnackschen Mikroskopes, dessen Mikrometerskala in 100 Teile geteilt war. Die Vergrößerung betrug das 48 fache.

I. Teil.

Spezifisches Gewicht der Gase.

Zuerst untersuchte ich, ob eine solche Wage sich gebrauchen ließ zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Gase. Es sollten dabei nur relative Bestimmungen gemacht werden. Ein Gewichtsatz war also gar nicht nötig, sondern nur Messung des Auftriebes desselben Körper in den verschiedenen Gasen.

Die Messungen geschahen nun in folgender Weise: Aus gewöhnlichem Glase wurde eine allseitig geschlossene Glaskugel geblasen von möglichst großem Volumen, aber möglichst kleinem Gewichte, da die Tragfähigkeit einer solchen Wage nicht sehr groß ist. Der Durchmesser der Kugel betrug ca. 2 cm, ihr Gewicht 0,2 g. An der abgezogenen Seite trug sie ein kleines Glaswärtchen. Um dieses band ich einen äußerst feinen Platinfaden, mittels dessen die Kugel an den Aluminiumhaken *h* (Fig. 1) gehängt werden konnte.

Die Differenzen der Einstellungen, wenn die Kugel sich im Vakuum befindet, oder wenn sie sich in einem Gase befindet, sind proportional den Gewichten gleicher Gasvolumina. Nach dem Gay-Lussac-Boyleschen Gesetze wurden die Differenzen von Temperatur und Druck korrigiert. Die Versuche wurden zunächst mit trockener Luft, CO_2 , O (käuflische Gase) und chemischen Stickstoff aus Ammoniumnitrit ausgeführt. Alle Gase waren sorgfältig getrocknet. Sämtliche Resultate sind das Mittel aus einer Reihe von Messungen. Um das spezifische Gewicht, bezogen auf Wasser, zu erhalten, legte ich den von Leduc für Luft angegebenen Wert (1,29316) zu Grunde.

In der folgenden Tabelle enthält die erste Kolumne die von mir gefundenen Werte; die zweite gibt die von Leduc, Ramsay und Rayleigh angegebenen, die dritte die auf Wasser bezogenen, multipliziert mit 1000.

Tabelle I.

Luft	1,00000	1,00000	1,29316
O	1,1051	1,1053	1,42907
CO ₂	1,5183	1,5196	1,9537
N	0,96755	—	1,25118

Von besonderem Interesse war nun ein Vergleich des spezifischen Gewichtes des chemisch reinen Stickstoffs mit dem des aus der Luft durch Verbrennen des Sauerstoffs gewonnenen sogenannten Luftstickstoffs.

Nach dem Verfahren von Ramsay und Rayleigh stellte ich Luftstickstoff dar, indem ich getrocknete atmosphärische Luft langsam über Kupferspähe, die in einer Porzellanröhre bis zum Glühen erhitzt wurden, streichen ließ.

In der folgenden Tabelle gebe ich außer den vor mir gefundenen Werten die von Leduc und Rayleigh angegebenen.

Tabelle II.

	Gefunden		Leduc	Rayleigh
	Luft = 1	Wasser = 1		
Chem. Stickstoff	0,96755	1,25118	1,25070	1,25092
Luftstickstoff	0,972116	1,25715	1,25709	1,25718

Die Zahlen der drei letzten Kolonnen sind natürlich mit 1000 multipliziert.

II. Teil.

Wasserschichten auf Glas und einigen Metallen.

An zweiter Stelle untersuchte ich die Wasserhaut auf Glas und verschiedenen Metallen. Derartige Versuche sind schon früher von Warburg und Ihmori mit einer von ihnen zu diesem Zwecke konstruierten Wage angestellt worden, die ich schon in der Einleitung erwähnt habe.¹⁾ An den einen Arm der Wage hängten sie eine Glaskugel. Öffneten sie nun einen Hahn, der zu einem Wasserbehälter von einer Temperatur

1) E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 481. 1886.

führte, die um einige Grad unter der Temperatur im Versuchsraum lag, so beschlug sich die Kugel. Aus dem Gewichte des Niederschlages und der Oberfläche der Kugel konnten sie die Dicke der Schicht direkt bestimmen.

Ich verfuhr nun bei meinen Messungen ganz analog. Statt der Glaskugel hing ich ein bedeutend leichteres feines Glashütchen an die Wage, wie man sie ohne Mühe an der Gebläseflamme herstellen kann. Die Oberfläche desselben konnte ziemlich genau ermittelt werden. Im übrigen war die Versuchsanordnung ganz dieselbe wie bei Warburg und Ihmori. Der Raum, in dem sich die Wage befand, stand durch einen Hahn (ich nenne ihn Hahn 1) mit einer mit Wasser gefüllten Glaskugel in Verbindung. Diese tauchte in einen Wasserbehälter, dessen Temperatur ein oder mehrere Grade niedriger war als die Zimmertemperatur. Schwankungen der Temperatur in diesem Behälter glaubte ich vernachlässigen zu dürfen; denn erstens waren dieselben äußerst gering, manchmal überhaupt nicht vorhanden, und zweitens konnte ich mich um so mehr mit bloß orientierenden Versuchen begnügen, da die Beobachtungen von Warburg und Ihmori die Verhältnisse bei diesen Wasserschichten auf Glas vollständig aufgeklärt haben. Ein zweiter Hahn (ich nenne ihn Hahn 2) führte nach einer zweiten Glaskugel, in der sich Phosphorsäureanhydrid befand.

Beide Kugeln wurden unter möglichster Schonung des Phosphorpentoxydes leer gepumpt, darauf Hahn 1 geschlossen, während Hahn 2 geöffnet blieb, damit das angehängte Glashütchen vollständig trocken würde. Dann wurde Hahn 2 geschlossen, Hahn 1 geöffnet. Sofort umgab sich das Glashütchen mit einem Wasserbeleg.

Die belastete Wage besaß eine Empfindlichkeit von 24,15 Skalenteilen auf 0,1 mg.

Was den zeitlichen Verlauf der Beobachtungen anbelangt, so konnte ich dasselbe konstatieren, was Warburg und Ihmori gefunden haben. In den ersten Minuten ist der Niederschlag ein starker, dann wächst er immer schwächer und schwächer, und nach 15 oder 20 Min. ist überhaupt keine Zunahme mehr wahrzunehmen.

Warburg und Ihmori haben aus ihren Beobachtungen den Schluß gezogen, daß der Alkaligehalt des Glases die Ur-

sache der Wasserhaut sei. Macht man nämlich die Oberfläche des Glases alkaliärmer durch Behandlung mit destilliertem siedendem Wasser, so zeigte sich bei ihnen keine merkliche Adsorption mehr. Meine Versuche bestätigten dies. Die Behandlung mit siedendem Wasser hielten die Glashäutchen nicht aus; ich ließ sie daher längere Zeit, etwa 1—2 Stunden, in einem Wasserbade liegen, das eine Temperatur von ca. 90° C. besaß. Alsdann zeigte sich keine Adsorption mehr.

Eine weitere Erscheinung, die ich auch wahrnehmen konnte, haben Warburg und Ihmori näher untersucht. Sie fanden, daß eine neue, allerdings sehr schwache Zunahme des Niederschlages erfolgte, nachdem sich eine Zeit lang keine Adsorption mehr gezeigt hatte. Dies erklären sie folgendermaßen: Die zuerst niedergeschlagene Wasserhaut rühre von leicht gebundenem Alkali an der Glasoberfläche her, sie wirke dann zersetzend auf das Glas ein und mache neues Alkali frei, und dieses sei die Ursache des neuen Beschlages.

Ein Umstand, der sich störend bemerkbar machte, war der, daß die Wage sich selbst mit einem Wasserhäutchen beschlug. Um diesen Fehler zu eliminieren, untersuchte ich bei denselben oder doch nahezu denselben Temperaturen, wie die später angewandten, die Wasseraufnahme der Wage allein und subtrahierte diese jedesmal.

Die folgenden Tabellen geben die von mir gefundenen Werte an. Dabei bedeutet t_1 die Temperatur im Wasserreservoir, t_2 die im Versuchsraume, Δ ihre Differenz. Die mit d überschriebene Kolumne gibt die Dicke der Schicht in Milliontel Zentimetern an.

Tabelle III.

t_1	t_2	Δ	d
14,5° C.	15,5° C.	1,0° C.	3,02
13,8	14,5	0,7	3,50

Die Zahlen zeigen Übereinstimmung mit den von Warburg und Ihmori angegebenen. Außerdem erhellt aus ihnen, daß die Dicke der Schicht zunimmt, wenn t_1 sich t_2 , oder die Temperatur im Versuchsraume sich dem Taupunkte nähert.

Außer Glas untersuchte ich noch einige Metalle auf diese Adsorption hin. Dieselben zeigten die Erscheinung alle in weit geringerem Maße als Glas. Außerdem wird bei denselben die Dicke der Wasserhaut wohl bedeutend von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängen, ob diese rauh oder glatt, rein oder verunreinigt ist.

Das Zeitgesetz war hier ein ganz ähnliches wie bei den Versuchen an Glasflächen: in der ersten Minute starke, dann immer schwächer werdende Zunahme des Beschlages, bis schließlich überhaupt keine mehr wahrzunehmen war. In 10—15 Min. war der ganze Prozeß vollzogen. Ebenso verschwand auch hier die Wasserhaut bald wieder, wenn Hahn 1 geschlossen, dagegen Hahn 2 geöffnet wurde. In der folgenden Tabelle gebe ich unter a) die für Aluminium, unter b) die für unechtes Blattgold, eine Legierung von Zink und Kupfer und unter c) die für unechtes Blattsilber, eine Legierung von Zink und Zinn, gefundenen Werte an.

Tabelle IV.

	t_1	t_2	d	d
a) {	12,8° C.	14,9° C.	2,1° C.	0,401
	16,4	17,2	0,8	0,522
b) {	15,1	16,5	1,4	0,109
	15,7	16,5	0,8	0,192
c) {	15,0	16,2	1,2	0,075
	15,5	16,4	0,9	0,143

Auch bei den Metallen nimmt also die Dicke der Schicht zu, wenn t_1 sich t_2 nähert.

III. Teil.

Adsorption der Gase durch Kohle.

An dritter Stelle untersuchte ich die Adsorption der Gase durch Kohle. Diese Erscheinung ist früher schon von Chappuis, Sausure, Joulin und Kayser untersucht worden. Besonders Kohle eignet sich zu Beobachtungen in Betreff der Adsorptions-

erscheinungen, weil sie wegen ihrer Porosität eine verhältnismäßig große Oberfläche besitzt. Diese Oberfläche läßt sich allerdings nicht bestimmen, und daher kann man aus den Beobachtungen die Dicke der absorbierten Gasschicht nicht berechnen. Indessen kam es bei meinen Versuchen in erster Linie darauf an, den zeitlichen Verlauf der Adsorption zu studieren, und hierzu genügten Beobachtungen mit Kohle.

Ob und wann die Adsorption der Gase an festen Oberflächen ein Ende erreicht, haben Kayser und Bunsen in früheren Jahren an der Verdichtung der Kohlensäure an Glasflächen untersucht.¹⁾ Um eine möglichst große adsorbierende Fläche zu erhalten, benutzten beide Bündel von Glasfäden. Diese letzteren brachte Kayser in einen Glasbehälter, der in einem Ölbad stak und mit einer Luftpumpe in Verbindung stand. Durch mehrtägiges Erhitzen und Auspumpen wurde die Glasoberfläche von Luft und Feuchtigkeit befreit. Bunsen dagegen saugte zuerst heiße, trockene Luft, dann kalte, trockene Luft und zuletzt trockene Kohlensäure durch das Gefäß, in dem sich die Glasfäden befanden. Dadurch wurde aber die Oberfläche der Fäden nicht vollständig von Feuchtigkeitsspuren befreit. Bunsen selbst berechnete, daß 1 ccm Wasser, daß als dünne Schicht an der Glasoberfläche zurückbleibt und dort unter riesigem Kapillardrucke steht, tausende von Kubikzentimetern Kohlensäure zu absorbieren vermag, daß man also, um reine Adsorptionerscheinungen zu beobachten, die benutzten Oberflächen von der letzten Spur anhaftenden Wassers befreien müsse. Aus den verschiedenen Versuchsanordnungen erklären sich die verschiedenen Resultate der beiden Experimentatoren, während Bunsen sogar noch nach drei Jahren eine Zunahme der niedergeschlagenen Kohlensäure wahrnahm, fand Kayser seine reinen Adsorptionerscheinungen nach höchstens 4 Tagen beendet; während bei Bunsen Druckänderungen ohne Einfluß waren und die Verdichtung mit steigender Temperatur zunahm, beobachtete Kayser, daß Druckerhöhung eine Vermehrung der Adsorption und Temperatursteigerung eine Loslösung der verdichteten Gase bewirkt.

1) H. Kayser u. R. Bunsen, Wied. Ann. 23. p. 416. 1884;
R. Bunsen, Wied. Ann. 24. p. 321. 1885.

Nur bei Sauerstoff nimmt die Adsorption scheinbar kein Ende, weil dabei chemische Prozesse im Spiele sind; es entwickelt sich nämlich fortwährend Kohlensäure.

Ich habe bei meinen Versuchen Buchsbaumholz benutzt. Kleine Stückchen dieses Holzes wurden quer gegen die Fasern geschnitten und im Sandbade in Kohle verwandelt. Ein Stückchen von der Größe einer kleinen Erbse wurde alsdann mittels eines feinen Platinfadens an die Wage gehängt. Um das Volumen desselben zu ermitteln, wog ich es mit einer gewöhnlichen Wage und nahm sein spezifisches Gewicht zu 0,5 an, dem Werte, den Kayser für das spezifische Gewicht der Buchsbaumkohle bestimmt hat. Aus dem Gewichte und dem spezifischen Gewichte der Kohle konnte alsdann das Volumen des Stückchens ermittelt werden.

Die früheren Resultate haben ergeben, daß atmosphärische Luft weit geringer adsorbiert wird als z. B. Kohlensäure und Ammoniak. Um aber bei allen Gasen ziemlich gleiche Genauigkeit zu erhalten, benutzte ich bei Luft eine empfindlichere Wage. Geringere Empfindlichkeit erreichte ich durch bloßes Verkürzen des Wagefadens.

Will man Kohle von Gasen möglichst befreien, so muß man geringe Drucke und hohe Temperaturen anwenden. Ich ließ das Kohlestückchen mehrere Stunden lang in möglichst luftleerem Raume. Die losgelöbten Gase wurden ab und zu durch einige Pumpenzüge entfernt. Um hohe Temperaturen zu erhalten, sammelte ich das Sonnenlicht mit einer Linse, deren Brennpunkt ich etwa eine Stunde lang auf die Kohle dirigierte. Indessen überzeugte ich mich durch einen ohne dieses Verfahren angestellten Versuch, daß dabei nichts gewonnen war. Die Resultate waren bei sonst gleichen Bedingungen vollkommen übereinstimmend. Ich ließ daher die Anwendung der Linse für die Folgezeit bei Seite. Jedenfalls ist es bei einem derart kleinen Kohlenstückchen leichter, anhaftende Gase loszumachen, als bei einem großen. Daher kann ich wohl annehmen, daß der meiste Teil der Gase verschwand. Andererseits stellte sich die Wage nach Auspumpen des Kastens jedesmal wieder auf den ursprünglichen Standpunkt ein, den sie vor dem Einlassen des zu untersuchenden Gases besaß, und ich fand ihn nach stundenlangem Warten

noch unverändert. Um die Kohle noch von Feuchtigkeit zu befreien, stellte ich in den Kasten ein Nöpfchen mit Phosphorsäureanhydrid.

Die Empfindlichkeit der Wage betrug bei den mit Luft angestellten Versuchen 18,81 Skalenteile auf 0,1 mg.

Den zeitlichen Verlauf der Adsorption der Luft gibt folgende Tabelle. Die Zahlen bezeichnen dabei den Ausschlag in Skalenteilen, t die Temperatur und p den Druck in Millimetern.

Tabelle V.

Zeit in Minuten	$t = 18,8^{\circ} \text{ C.}$ $p = 748$	$t = 19,5^{\circ} \text{ C.}$ $p = 748$	$t = 18,8^{\circ} \text{ C.}$ $p = 175$
1	7,0	6,5	3,0
2	7,4	7,0	3,3
3	7,5	—	—
5	—	7,3	3,4
10	7,6	7,3	3,5
30	7,7	7,4	3,7
60	7,8	7,5	4,0
120	8,0	—	4,2
180	8,1	8,3	4,2

Nach drei Stunden war in allen drei Fällen keine Adsorption mehr wahrzunehmen. Wie man sieht, ist in der ersten Minute die Verdichtung am stärksten, um sich alsdann asymptotisch einem Grenzwerte zu nähern. Kolumne 2 und 3 zeigen besonders den Einfluß der Temperatur, da der Druck bei ihnen der gleiche ist.

Noch schöner ließ sich der zeitliche Verlauf auf Adsorption an den Versuchen mit Kohlensäure studieren.

Die Empfindlichkeit der Wage betrug bei diesen Versuchen 10,41 Skalenteile auf 0,1 mg.

Die folgende Tabelle gibt den zeitlichen Verlauf der Adsorption der Kohlensäure wieder. Die Zahlen bezeichnen wieder den Ausschlag der Wage in Skalenteilen, t und p wieder den Druck bez. die Temperatur.

Tabelle VI.

Zeit in Minuten	$t = 18,5^{\circ} \text{ C.}$ $p = 621$	$t = 18,2^{\circ} \text{ C.}$ $p = 496$	$t = 19^{\circ} \text{ C.}$ $p = 398$	$t = 20,2^{\circ} \text{ C.}$ $p = 148$
1	18,8	16,0	14,5	7,5
2	22,3	20,4	18,9	10,1
3	25,2	22,8	20,9	11,3
4	26,4	23,9	21,6	11,8
5	27,3	24,7	22,4	12,6
6	27,6	25,2	22,9	12,9
7	27,7	25,3	23,2	13,1
8	27,8	25,4	23,4	13,3
9	27,9	25,5	23,5	13,5
10	27,9	25,6	23,5	13,7
15	28,3	25,8	23,8	14,2
20	28,7	26,0	24,0	14,5
30	29,3	26,3	24,3	14,8
60	30,4	26,8	24,9	15,1
120	30,8	27,4	25,2	15,3
180	31,1	27,6	25,3	15,6
240	31,2	27,6	25,3	15,6
300	31,2	27,6	25,3	15,6

Ammoniak stellte ich aus Ammoniakwasser dar. Das Trocknen geschah mittels Calciumoxydhydrates, von dem sich auch einige Stückchen statt des Phosphorpentoxydes in dem Glaskasten befanden. Die Wage war dieselbe wie die bei Kohlensäure gebrauchte. Die Bezeichnungen sind die gleichen wie vorhin.

Tabelle VII.

Zeit in Min.	$t = 20^{\circ} \text{ C.}$ $p = 488$	$t = 22^{\circ} \text{ C.}$ $p = 364$	$t = 21^{\circ} \text{ C.}$ $p = 144$	Zeit in Min.	$t = 20^{\circ} \text{ C.}$ $p = 488$	$t = 22^{\circ} \text{ C.}$ $p = 364$	$t = 21^{\circ} \text{ C.}$ $p = 144$
1	28,7	26,5	17,7	10	53,7	48,4	31,9
2	39,7	35,0	22,4	15	54,3	48,5	33,0
3	45,7	40,5	25,6	20	54,5	48,8	33,3
4	48,7	43,5	27,6	30	54,7	48,9	33,4
5	50,7	45,4	29,0	60	55,0	49,0	33,5
6	52,2	46,1	30,2	120	55,1	49,2	33,6
7	52,9	47,5	31,0	180	55,2	49,3	33,6
8	53,3	48,0	31,4	240	55,2	49,3	33,6
9	53,6	48,3	31,7				

Der Übersichtlichkeit wegen stelle ich in den beiden folgenden Figuren den zeitlichen Verlauf graphisch dar. Auf der Abszissenachse trage ich die Zeit in Minuten (die 30 ersten Minuten), auf der Ordinatenachse den Ausschlag in Skalenteilen auf. Fig. 3 bezieht sich auf die vier Versuche mit CO_2 , Fig. 4 auf die drei Versuche mit NH_3 .

Die folgenden Tabellen geben an, das wie vielfache eigene Volumen die Kohle an Gas adsorbiert. Die Gasvolumina (mit v bezeichnet) sind nicht auf 0° und 760 mm Druck reduziert, sondern beziehen sich auf die betreffende Temperatur und den betreffenden Druck.

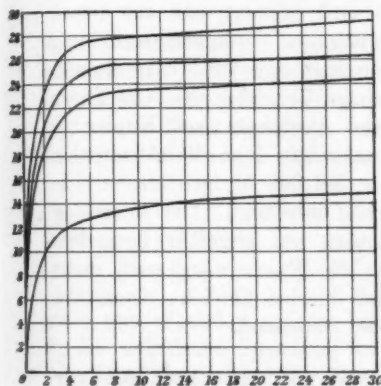


Fig. 3.

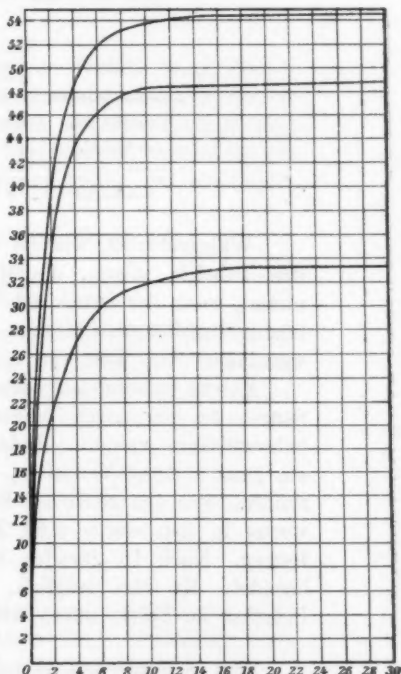


Fig. 4.

Tabelle VIII.

Luft.

$p = 748 \text{ mm}$ $t = 18,8^\circ \text{ C.}$	$p = 748 \text{ mm}$ $t = 19,5^\circ \text{ C.}$	$p = 175 \text{ mm}$ $t = 18,8^\circ \text{ C.}$
$v = 3,47$	$v = 3,41$	$v = 6,71$

Tabelle IX.

Kohlensäure.

$p = 621 \text{ mm}$ $t = 18,5^\circ \text{ C.}$	$p = 496 \text{ mm}$ $t = 18,2^\circ \text{ C.}$	$p = 398 \text{ mm}$ $t = 19^\circ \text{ C.}$	$p = 148 \text{ mm}$ $t = 20,2^\circ \text{ C.}$
$v = 14,14$	$v = 15,70$	$v = 18,41$	$v = 29,99$

Tabelle X.

Ammoniak.

$p = 488 \text{ mm}$ $t = 20^\circ \text{ C.}$	$p = 364 \text{ mm}$ $t = 22^\circ \text{ C.}$	$p = 144 \text{ mm}$ $t = 21^\circ \text{ C.}$
$v = 84,30$	$v = 99,87$	$v = 172,48$

Während also, wie die den zeitlichen Verlauf darstellenden Tabellen zeigen, die Masse des adsorbierten Gases zunimmt, wenn der Druck erhöht wird, erkennt man aus diesen letzten Tabellen, daß alsdann v abnimmt. Temperaturerhöhung vermindert den Wert von v , wie man aus Tab. VIII ersieht.

Zuletzt machte ich noch einige Versuche mit schwefliger Säure, die ich durch langsames Anwärmen von Kupfer in Schwefelsäure gewann. Indessen zeigte hier die Adsorption ein ganz anderes Verhalten, wie bei den übrigen Gasen, besonders, was den zeitlichen Verlauf anbelangt. Der Ausschlag wuchs in den ersten zehn Minuten um ungefähr denselben Betrag. Nach 15 Stunden war die Erscheinung noch nicht beendet. Es wäre möglich, daß hierbei ähnliche chemische Prozesse im Spiele wären wie bei Sauerstoff.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Kayser meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die große Freundlichkeit, mit der er mir das Thema zu dieser Arbeit gegeben und mir bei Ausführung derselben stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat.

(Eingegangen 5. Januar 1903.)

10. Fortpflanzung magnetischer Wellen in Eisen- zylindern; von J. Zenneck.

Für die Fortpflanzung *elektrischer* Wellen längs Metall-
drähten gelangt man bekanntlich zu einer einfachen Differential-
gleichung, welche die Beobachtungen in erster Annäherung
richtig wiedergibt, wenn man die Beziehungen, welche für den
geschlossenen Wechselstromkreis streng gelten, auf ein Draht-
element anwendet.¹⁾

Für den geschlossenen Wechselstromkreis gilt

$$i w' = E - p \frac{\partial i}{\partial t},$$

wenn i den Strom, w' bez. p Widerstand bez. Selbstinduktions-
koeffizienten für Wechselströme der betreffenden Wechselzahl
und E die von außen auf den Stromkreis wirkende elektro-
motorische Kraft bedeutet. Auf ein Drahtelement von der
Länge dx übertragen geht dies über in

$$i w' dx = V_x - V_{x+dx} - p \cdot dx \cdot \frac{\partial i}{\partial t}$$

oder

$$(1) \quad i w' = - \frac{\partial V}{\partial x} - p \frac{\partial i}{\partial t},$$

wenn nun w' und p auf die Längeneinheit bezogen und unter
 V_x die elektrische Spannung an der Stelle x verstanden wird.

Nimmt man dazu die Kontinuitätsgleichung

$$(2) \quad - \frac{\partial i}{\partial x} = c \frac{\partial V}{\partial t}$$

(c = Kapazität der Längeneinheit), so erhält man

$$c p \frac{\partial^2 i}{\partial t^2} + c w \frac{\partial i}{\partial t} = \frac{\partial^2 i}{\partial x^2}.$$

1) Vgl. G. Kirchhoff, Ges. Abhandl. p. 131. 1882. Die folgende
einfachere Ableitung z. B. bei G. Wiedemann, Die Lehre von der
Elektrizität, 2. Aufl. 4. p. 375 ff. 1895.

Für das magnetische Analogon, die Fortpflanzung *magnetischer* Wellen in Eisenzylindern, fehlt, soweit mir bekannt ist, eine einfache aus einfachen Annahmen abgeleitete Differentialgleichung, welche die Beobachtungen befriedigend darstellt.¹⁾ Man gelangt dazu, indem man das für die elektrischen Wellen eben geschilderte Verfahren auch hier befolgt.

1. Ableitung der Differentialgleichung.

a) Für den magnetischen Induktionsfluß Q im geschlossenen oszillatorischen magnetischen Kreis besteht die Beziehung²⁾

$$Q w'_m = M - p_m \frac{\partial Q}{\partial t},$$

wenn w'_m bez. p_m den Ohmschen magnetischen Widerstand bez. magnetischen Selbstinduktionskoeffizienten für oszillatorische Felder der betreffenden Wechselzahl, M die äußere magneto-motorische Kraft bedeutet.

Die Übertragung auf ein Element eines Eisenzylinders liefert die Beziehung

$$(3) \quad Q w'_m = - \frac{\partial V_m}{\partial x} - p_m \frac{\partial Q}{\partial t},$$

wenn nun die Bezeichnung Q für den Induktionsfluß in der Richtung der Zylinderachse (x -Richtung), w'_m bez. p_m für die Längeneinheit des Zylinders und V_m für das magnetische Analogon der elektrischen Spannung gebraucht wird.

b) Zu derjenigen Gleichung, die an Stelle der Kontinuitätsgleichung (2) zu setzen ist, gelangt man durch folgende Annahmen:

1. Es sollen nirgends im Eisenzylinder magnetische Kraftlinien endigen oder entspringen.

2. Die Anzahl von Kraftlinien, welche an irgend einer Stelle des Eisenzylinders in die Luft austritt („gestreut“ wird),

1) Die von mir (Ann. d. Phys. 9. p. 517. Anm. 1. 1902) angegebene Übertragung der Differentialgleichung für elektrische Wellen auf magnetisches Gebiet hat sich als unzulässig herausgestellt. Diese Anmerkung ist also zu streichen.

2) Vgl. J. Zenneck, Ann. d. Phys. 9. p. 497. 1902.

soll der magnetischen Spannung V_m an der betreffenden Stelle proportional sein.¹⁾ Das heißt also:

$$\text{oder} \quad Q_x - Q_{x+dx} = c_m \cdot dx \cdot V_x$$

$$(4) \quad - \frac{\partial Q}{\partial x} = c_m \cdot V,$$

worin c_m eine der elektrischen Kapazität analoge Konstante der Längeneinheit ist. Gleichung (4) und Gleichung (3) zusammen geben die Differentialgleichung

$$(5) \quad \underline{c_m p_m \frac{\partial Q}{\partial t} + c_m w_m' Q = \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} .}$$

2. Das Integral der Differentialgleichung.

Für den Fall einer in der positiven x -Richtung fortschreitenden Welle, d. h. für

$$Q = Q_0 \cdot e^{-\beta x} \cdot e^{i(\pi n t - \gamma x)}$$

folgt aus Gleichung (5) die Relation:

$$(6) \quad \begin{cases} \beta^2 - \gamma^2 = c_m \cdot w_m', \\ 2\beta\gamma = c_m \cdot \pi n p_m. \end{cases}$$

Darin ist n die Wechselzahl, β der Absorptionskoeffizient; γ bestimmt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v in der Weise, daß

$$(7) \quad v = \frac{\pi n}{\gamma}$$

ist.

3. Spezielle Fälle.

$$a) \pi n p_m = w_m'.$$

Dieser Fall ist für eine Wechselzahl von ca. 100/sec annähernd realisiert bei Eisenstäben mittlerer Permeabilität und Leitfähigkeit, wenn der Radius r mindestens einige Millimeter beträgt und zwar ist dann

$$\pi n p_m = w_m' = \frac{r}{2} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{2}} \cdot w_m,$$

1) Die Annahme, daß die Streuung an irgend einer Stelle eines Eisenkörpers der magnetischen Spannung an der betreffenden Stelle (auch „magnetischer Druck“ genannt) proportional sei, scheint in der Technik durchaus geläufig zu sein. Vgl. z. B. G. Kapp, Transformatoren für Wechselstrom und Drehstrom p. 3 ff. 1900.

wenn w_m den Ohmschen magnetischen Widerstand für stationäres Feld und α eine Größe bedeutet, die dem Leitvermögen, der magnetischen Permeabilität und der Wechselzahl proportional ist.¹⁾

Man erhält dann aus Gleichung (6) mit um so größerer Genauigkeit, je größer $r\sqrt{\alpha/2}$ ist:

$$(8) \quad \begin{cases} \beta = 1,10 \cdot \sqrt{c_m \cdot w_m'} = 1,10 \sqrt{c_m \cdot \pi n p_m}, \\ \gamma = 0,46 \cdot \sqrt{c_m \cdot w_m'} = 0,46 \sqrt{c_m \cdot \pi n p_m}.^2) \end{cases}$$

Sowohl Fortpflanzungsgeschwindigkeit als Absorption werden um so größer, je größer *cet. par.* die Wechselzahl ist.

b) $\pi n p_m$ klein gegen w_m' .

Bei einer Wechselzahl von ca. 100/sec trifft dies zu bei *dünnen* Eisendrähten (Radius bei mittlerer Leitfähigkeit und Permeabilität jedenfalls < 1 mm) mit der Besonderheit, daß dann annähernd

$$\begin{aligned} w_m' &= w_m, \\ \pi n p_m &= \frac{r^2 \cdot \alpha}{4} \cdot w_m \end{aligned}$$

wird.

Die Gleichungen (6) ergeben dann:

$$(9) \quad \begin{cases} \beta = \text{appr. } \sqrt{c_m \cdot w_m'}, \\ \gamma = \frac{\pi n p_m}{2 w_m'} \cdot \sqrt{c_m \cdot w_m'}. \end{cases}$$

Von der Wechselzahl werden in erster Annäherung sowohl Fortpflanzungsgeschwindigkeit als Absorption unabhängig. Während aber die Abnahme der Amplitude hier in erster Annäherung sich durch die Streuung (c_m) und nicht durch die Wirkung der Foucaultströme (p_m) bestimmt, bleibt für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit auch hier die Wirkung der Foucaultströme maßgebend.

1) Vgl. J. Zenneck, l. c. § 7.

2) $1,10 \equiv \sqrt{\frac{\sqrt{2} + 1}{2}},$

$0,46 \equiv \sqrt{\frac{\sqrt{2} - 1}{2}}.$

c) $\pi n p_m$ sehr groß gegen w_m' .

Dieser Fall kann experimentell dadurch hergestellt werden, daß man einen unterteilten Eisenkern mit einer gut leitenden Metallröhre¹⁾ aus nicht ferromagnetischem Material oder kurz geschlossenen Metallringen²⁾ umgibt. Es wird dann sehr annähernd

$$w_m' = w_m,$$

$$\pi n p_m = r d \cdot \frac{\alpha}{2} = r \cdot d \cdot \frac{\pi n \lambda \mu}{2 V^2} \text{ 3)},$$

wenn r der Radius, d die Wandstärke und λ das Leitvermögen der als dünn gedachten Röhre und μ die Permeabilität des Eisenkernes ist.

Die Gleichungen (6) liefern:

$$(10) \quad \beta = \gamma = \sqrt{e_m \cdot \frac{\pi n p_m}{2}} \text{ 4)}.$$

Für die Abhängigkeit der Absorption und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Wechselzahl gilt das unter a) gesagte. Die Art der Ausbreitung ist dieselbe wie die einer Temperaturwelle.

d) Qualitativ ist den drei betrachteten Fällen gemeinsam, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit um so kleiner wird, je größer *et. par.* der magnetische Selbstinduktionskoeffizient p_m pro Längeneinheit ist. Dasselbe gilt von der Absorption mit Ausnahme des Falles b).

1) Vgl. J. Zenneck, l. c. § 14.

2) Anordnung, die in den Wechselstromzählern von Borel, Wright und Ferranti praktisch benutzt ist (vgl. J. A. Fleming, „The alternate current transformer“ 1. 3. Aufl. p. 326. 1900).

3) Vgl. J. Zenneck, l. c. § 5.

4) Setzt man den Wert von $\pi n p_m$ in diese Gleichung ein, so wird

$$\beta = \gamma \text{ proportional } \sqrt{\frac{\pi n \lambda \mu}{2 V^2}}.$$

Die Verhältnisse besitzen also eine bemerkenswerte Analogie mit der Ausbreitung ebener elektromagnetischer Transversalwellen in relativ guten Leitern, wo bekanntlich

$$\beta = \gamma = \sqrt{\frac{\pi n \lambda \mu}{2 V^2}}$$

ist (vgl. E. Cohn, Das elektromagnetische Feld p. 483. Leipzig 1900).

4. Prüfung durch die Beobachtung.

Für die Prüfung der entwickelten Beziehungen kommen in Betracht¹⁾ die Beobachtungen von A. Oberbeck²⁾, außerdem die von mir in § 14 der zitierten Mitteilung veröffentlichten Figuren. Die letzteren hatten zwar ursprünglich nur den Zweck einer qualitativen Illustration; die meisten von ihnen gestatten aber eine genügend genaue Bestimmung von Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Absorptionskoeffizient.

a) Wenn die Eisendrähte bez. Eisenstäbe *nicht mit Metallröhren umgeben sind*, gelten die Formeln Gleichungen (8) und (9), die ersteren, wenn es sich um relativ dicke, die letzteren, wenn es sich um relativ dünne Drähte bez. Stäbe handelt. Ein Vergleich der beiden Formeln zeigt: *Das Verhältnis β/γ muß bei dünnen Eisendrähten eine große Zahl sein* (da hier $\pi n p_m$ sehr klein gegen w'_m ist), *bei dicken Eisenstäben strebt es dem Grenzwert $1,10/0,46 = 2,4$ zu.*

Oberbeck gibt als allgemeines Resultat seiner Messungen an: „bei den dünneren Kernen ist γ sehr klein im Vergleich zu β und nur bei den dicksten Stäben von derselben Größenordnung,“ eine qualitative Bestätigung dessen, was die Gleichungen (8) und (9) bezüglich des Verhältnisses $\beta:\gamma$ ergeben.

Quantitativ liegen die Verhältnisse folgendermaßen. Für *dünne* Drähte muß auf einen Vergleich zwischen den Gleichungen (8) und (9) und den Beobachtungen Oberbecks verzichtet werden: Oberbeck gibt Leitvermögen und Permeabilität der von ihm benutzten Drähte nicht an; die Kenntnis von beiden ist aber für die Berechnung von β/γ aus Gleichung (9) notwendig.³⁾

1) Die Messungen von W. Peuckert (Elektrotechn. Zeitschr. 16. p. 611. 1895) sind für den vorliegenden Zweck nicht verwendbar, da die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit aus denselben nicht möglich ist.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. 22. p. 73—74. 1884.

3) Nur als Beispiele dafür, welche Werte man ungefähr für β/γ bekommt, führe ich an, daß aus Oberbecks Zahlen für Eisendrähte von 1 mm Radius und $n = 183/\text{sec}$ etwa 32 als Wert von β/γ , daß aus den von mir l. c. p. 507 für Drähte von 0,5 mm Radius und mittlerer Permeabilität und Leitfähigkeit angegebenen Zahlen $\beta/\gamma = 19$ folgen würde.

Für sehr dicke Drähte bez. Stäbe geben aber die Gleichungen (8) einen Wert von β/γ , der von Permeabilität, Wechselzahl und Leitvermögen unabhängig ist, nämlich 2,4. In der Nähe dieses Wertes müßten also die beobachteten jedenfalls liegen. Aus den Oberbeck'schen Zahlen folgt in der Tat für die dicksten verwandten Eisenstäbe $\beta/\gamma = 2,1$.

b) Zylinder aus unterteiltem Eisen mit Metallröhre umgeben.

Qualitativ sagt die Gleichung (10) aus: Je größer der induktive magnetische Widerstand pro Längeneinheit ist, desto kleiner wird *cet. par.* die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, desto größer die Absorption. Daß das bezüglich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit richtig ist, habe ich schon früher gezeigt.¹⁾ Daß es auch bezüglich der Absorption gilt, ist den Figg. 12, 15, 18 l. c. unmittelbar zu entnehmen.

Quantitativ folgt aus Gleichung (10): Wird derselbe Eisenkern mit zwei verschiedenen Metallröhren umgeben, d. h. behält man denselben Ohmschen magnetischen Widerstand, ändert aber den induktiven, und bezeichnet man mit $\beta_1 \beta_2$ bez. $\gamma_1 \gamma_2$ die Werte von β bez. γ in den beiden Fällen, so muß zwischen den β und γ die Beziehung bestehen:

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}.$$

Die Ausmessung der zitierten Figuren liefert

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = 1,40,$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 1,44.$$

Der Unterschied der beiden Verhältnisse bleibt innerhalb der Beobachtungsfehler.

Darf außerdem angenommen werden, daß für denselben Eisenkern c_m wenigstens unter diesen Versuchsbedingungen denselben Wert besitzt, so folgt aus Gleichung (10):

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \sqrt{\frac{\pi n p_{m1}}{\pi n p_{m2}}}$$

1) l. c. § 14.

und für Röhren desselben Materiales aber verschiedener Wandstärke d_1 und d_2

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \sqrt{\frac{d_1}{d_2}}.$$

In den Versuchen, auf welche sich die zitierten Figuren beziehen, war $d_1 = 1,03 \text{ mm}$, $d_2 = 0,53 \text{ mm}$, also

$$\sqrt{\frac{d_1}{d_2}} = 1,39.$$

Bis hierher ist also die Übereinstimmung so gut, als sie nur verlangt werden kann.

Nun soll aber auch noch bei demselben Kern und derselben Röhre nach Gleichung (10)

$$\beta = \gamma$$

sein. Die Ausmessung der zitierten Figuren ergab

$$\beta_1 = 0,078 \text{ cm}^{-1}, \quad \beta_2 = 0,053 \text{ cm}^{-1},$$

$$\gamma_1 = 0,059 \text{ „ „ } \quad \gamma_2 = 0,041 \text{ „ „ .}$$

Wenn auch in beiden Fällen β sich nicht sehr viel von γ unterscheidet (es ist $\beta_1/\gamma_1 = 1,32$, $\beta_2/\gamma_2 = 1,31$), so ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung hier doch weit weniger gut als oben.

Ich verzichte darauf, zur Begründung dieser mangelhafteren Übereinstimmung naheliegende Vermutungen anzuführen. Bei der Ableitung der Differentialgleichung sind weder Hysteresisverluste¹⁾ noch die Wirkungen derjenigen Komponente der Induktion, die senkrecht zur Zylinderachse gerichtet ist, berücksichtigt worden. Viel mehr als eine brauchbare *qualitative* Wiedergabe der Erscheinungen kann also billigerweise von der Gleichung nicht erwartet werden. Eine solche scheint sie aber, soweit das dürftige vorliegende Beobachtungsmaterial ein Urteil darüber gestattet, auch wirklich darzustellen.

Straßburg i. E., Physik. Institut.

1) Nach den Resultaten von M. Wien, Wied. Ann. 67. p. 859—953. 1898 ist ein ziemlich kräftiger Einfluß der Hysteresis zu erwarten.

(Eingegangen 31. Dezember 1902.)

**11. *Magnetische Drehung der Polarisations-
ebene des Lichtes in selektiv absorbierenden Medien;
von August Schmauss.***

(Aus den Berichten der Kgl. Bayer. Akademie, Sitzung vom
8. November 1902.)

Den früheren Untersuchungen des Verfassers¹⁾ über den in der Überschrift genannten Gegenstand, die sich bisher auf *diamagnetische* Substanzen beschränkt hatten, mögen im folgenden Messungen angereicht werden, welche die Drehung der Polarisations-ebene des Lichtes unter dem Einfluß des Magneten an *magnetischen*, absorbierenden Medien bestimmen sollten.

Betreffs der Versuchsanordnung, mit der die nachfolgenden Resultate erhalten sind, darf auf die bereits erwähnten Mitteilungen verwiesen werden.

I. Anomale Dispersion in flüssigem Sauerstoff.

Es schien von Interesse zu untersuchen, ob dem flüssigen Sauerstoff, der ein ausgezeichnetes Absorptionsspektrum besitzt, anomale Drehung der Polarisation zukommt.

Zur Messung der Drehung befand sich der flüssige Sauerstoff in einem Dewarschen Gefäße von 8 cm innerer Weite. Um Licht hindurchschicken zu können, war die Silberbelegung an zwei diametralen Stellen weggenommen. Das Gefäß wurde zwischen die durchbrochenen Pole des Elektromagneten gestellt. Die folgende Tab. I gibt die erhaltenen Zahlenwerte der Drehung, die für das Gebiet von drei Absorptionsstreifen bestimmt wurde.

1) A. Schmauss, Ann. d. Phys. 2. p. 280. 1900; 8. p. 842. 1902.

Tabelle 1.

$\lambda =$	658	552	645	642	602	600	593
I. $\varphi =$	0,34°	0,36°	0,40°	0,45°		0,37°	0,41°	0,50°	
II. $\varphi =$	0,65	0,66	0,74	0,78		0,74	0,79	0,87	
III. $\varphi =$	0,97	1,02	1,06	1,13		1,14	1,18	1,28	

$\lambda =$	553	551	547	541	527	522	515	507
I. $\varphi =$	0,40°	0,43°	0,43°	0,52°		0,38°	0,41°	0,47°	0,58°
II. $\varphi =$	0,87	0,89	0,92	0,99		0,90	0,93	0,99	1,11
III. $\varphi =$	1,34	1,83	1,88	1,45		1,40	1,42	1,51	1,63

Die Zahlenwerte sind in die beigegebene Fig. 1 eingetragen. Die Messungen geschahen für drei verschiedene Feldstärken. Um einen Anhalt über die Größe derselben zu haben, wurde die Drehung in *Wasser* bei denselben Feldstärken (I—III) in demselben Gefäße bestimmt. Die in Fig. 1 punktiert eingetragenen Kurven erläutern die Dispersion in *Wasser*

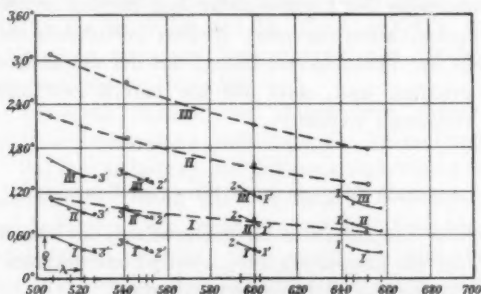


Fig. 1.

Die ausgezogenen Kurven geben die anomale Dispersion in *flüssigem Sauerstoff*, die punktierten Kurven die unter denselben Versuchsbedingungen bestimmte Dispersion in *Wasser*.

unter denselben Versuchsbedingungen und geben ein Bild der *relativen Drehung* des *flüssigen Sauerstoffs* in Bezug auf *Wasser*.

Die Betrachtung der Tabelle — die entsprechenden Zahlen von und nach einem Absorptionsstreifen sind durch stärkeren Druck hervorgehoben — oder der beigegebenen Kurven zeigt

eine anomale Drehung des flüssigen Sauerstoffs in demselben Sinne, wie er bereits für diamagnetische absorbierende Medien festgestellt ist.

Zugleich bestätigt sich auch hier das von Hrn. Voigt aus der Theorie vorhergesehene Gesetz der *Abnahme der negativen Drehung innerhalb eines Absorptionstreifens mit wachsender Feldstärke*. Die bei niedriger Feldstärke negative Differenz der Höhe der Fortsatzpunkte 1', 2', 3' gegenüber 1, 2, 3 (vgl. Fig.) geht bei steigender Feldstärke durch Null zu positiven Werten.

Das Verhältnis der Drehung gasförmigen Sauerstoffs zu der des Wassers unter gleichen Bedingungen wurde von A. Kundt und W. C. Röntgen¹⁾ gleich $0,354 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Nach H. Becquerel²⁾ ist dasselbe gleich $0,474 \cdot 10^{-3}$, während es sich nach der von A. Siertsema³⁾ angegebenen Formel gleich $0,353 \cdot 10^{-3}$ berechnet. Im Mittel ist also das Verhältnis gleich $0,394 \cdot 10^{-3}$.

Das Verhältnis der Dichte des flüssigen Sauerstoffs (1,24) zu der des gasförmigen (0,0014) beträgt etwa 900.

Unter der Annahme, daß die Drehung der Dichte proportional zunehme, ergibt sich für das Verhältnis der Drehung des flüssigen Sauerstoffs zu der des Wassers 0,354.

Nach den vorliegenden Messungen bewegt sich das Verhältnis zwischen 0,5 und 0,6, das heißt: *Die Drehung in Sauerstoff nimmt beim Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand stärker zu als die Dichte.*

II. Anomale Dispersion der negativdrehenden Lösungen von Neodym-, Praseodym- und Erbiumnitrat.

Einleitung. Hr. du Bois hatte auf dem internationalen Physikerkongreß in Paris 1900 in seinem Referate über die magnetischen Eigenschaften der Materie⁴⁾ bei den Elementen

1) A. Kundt u. W. C. Röntgen, Wied. Ann. 6. p. 332. 1879; 8. p. 257. 1880.

2) H. Becquerel, Compt. rend. 88. p. 709. 1879; 90. p. 1407. 1880.

3) A. Siertsema, vgl. A. Wüllner, Experimentalphysik 4. p. 990. 1889.

4) H. du Bois, Rapport présenté au Congrès international de Physique 2. p. 460. Paris 1900.

der Erbiumgruppe auf die Notwendigkeit hingewiesen, ihr magnetooptisches Verhalten zu studieren. Da Hr. du Bois zunächst nicht Gelegenheit hatte¹⁾ selbst die Messung der Drehung der Polarisationssebene in den Salzen der seltenen Elemente durchzuführen, wurde dies mit seiner gütigen Erlaubnis in das Programm der vorliegenden Arbeit aufgenommen.

Die Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene in den Salzen der Gruppe, welche eine *negative* Drehung aufweisen, ist schon vom rein physikalischen Gesichtspunkt aus wegen der ausgezeichneten Absorptionsspektren interessant, die wir hier finden.

Wie dürfte sich nach allgemeinen Überlegungen die Drehung einer negativ drehenden selektiv absorbierenden Substanz gestalten?

Es stelle in Fig. 2 die Kurve 1 die Rotationsdispersion des Lösungsmittels, etwa des Wassers dar. Dann ist die Drehungskurve einer *nicht* absorbierenden Substanz, die in 1 gelöst wird, gegeben durch 2, wenn die gelöste Substanz *positives*,

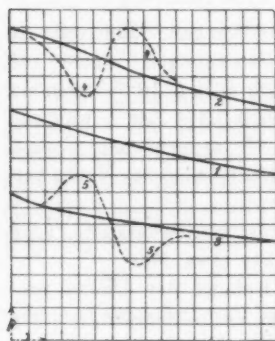


Fig. 2.

durch 3, wenn ihr ein *negatives* Drehungsvermögen (etwa prop. $1/\lambda^2$) zukommt.

Besitzt die gelöste Substanz einen Absorptionsstreifen, dann wird nach den früheren Erfahrungen der Verlauf der Dispersion durch die Kurve 4 dargestellt, falls die Substanz selbst *positives* Drehungsvermögen besitzt. Dreht die gelöste Substanz *negativ*, dann wird man innerhalb eines Absorptionsstreifens einen durch die Kurve 5 dargestellten Gang der Rotationsdispersion erwarten dürfen, falls man in einfacher Überlegung die Konstante negativ nimmt, etwa in der Formel zur Berechnung der Größe des Drehungswinkels nach Maxwell

$$\rho = c \cdot l \cdot \frac{n^2}{\lambda^2} \left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right),$$

während in positiv drehenden Medien c positiv ist.

1) H. du Bois, Ann. d. Phys. 7. p. 944. 1902.

Mit der Annäherung von der roten Seite an den Absorptionsstreifen wird also die Drehung abnehmen, von der blauen Seite her zunehmen.

Diese Folgerung soll an Neodym-, Praseodym- und Erbiumnitratlösungen geprüft werden.

Die Messungen.

Der Güte des Hrn. Prof. Muthmann verdanke ich die Überlassung von Neodym- und Praseodymnitratlösungen, von Hrn. Prof. Hofmann erhielt ich Erbiumnitrat. Es sei mir gestattet, den beiden Herren auch an dieser Stelle für die Abgabe des seltenen Materiales zu danken.

Die Messungen wurden für drei verschiedene Feldstärken — ca. 5500, 11000 und 16000 C.G.S.-Einh. — und zwei verschiedenen Konzentrationen (Schichtdicke 0,25 cm) ausgeführt. Die erste Lösung (1) ist dreimal so konzentriert als die zweite (2).

Um eine etwaige Konzentrationsänderung im Magnetfelde zu vermeiden, wurde die Glaskuvette, welche die Lösungen aufnahm, nur so groß gewählt, daß sie eben dem Lichtbündel den Durchgang gestattete. Übrigens hat man noch keine Konzentrationsänderung von Lösungen magnetischer Stoffe im Magnetfelde beobachten können.¹⁾

Tabelle 2a (hierzu Fig. 3).
Dispersion in Neodymnitratlösung 1.

$\lambda =$	658	641	627	612	599	586	573
I. $\varphi =$	0,05°	0,06°	0,08°	0,07°	0,09°	0,09°	0,16°	
II. $\varphi =$	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,21	0,27	
III. $\varphi =$	0,28	0,28	0,32	0,32	0,34	0,36	0,40	

$\lambda =$	566	561	551	541	532	528	517
I. $\varphi =$	0,15°	0,17°	0,18°	0,20°	0,20°	0,24°		0,14°
II. $\varphi =$	0,27	0,30	0,31	0,32	0,33	0,37		0,28
III. $\varphi =$	0,40	0,43	0,45	0,46	0,50	0,52		0,45

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität 2. § 1205.
3. Aufl. 1895.

Tabelle 2a (Fortsetzung).

$\lambda =$	512	...	499	491	483	474	468	462
I. $\varphi =$	0,31°		0,21°	0,27°	0,27°	0,28°	0,30°	0,35°
II. $\varphi =$	0,45		0,38	0,41	0,41	0,45	0,47	0,50
III. $\varphi =$	0,60		0,57	0,62	0,62	0,63	0,66	0,70

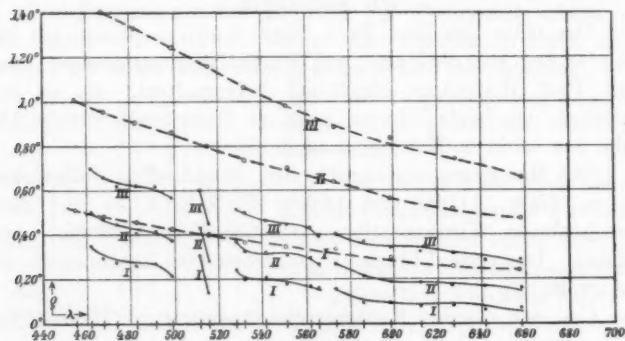


Fig. 3.

Die ausgezogenen Kurven geben die anomale Dispersion in *Neodymnitratlösung I*, die punktierten Kurven die Dispersion in *Wasser*.

Tabelle 2b.

Dispersion in Neodymnitratlösung 2.

$\lambda =$	658	641	627	612	599	586	573	...	566
I. $\varphi =$	0,19°	0,19°	0,20°	0,21°	0,21°	0,24°	0,27°		0,25°
II. $\varphi =$	0,32	0,35	0,37	0,38	0,38	0,40	0,43		0,42
III. $\varphi =$	0,42	0,46	0,51	0,52	0,55	0,57	0,62		0,64

$\lambda =$	561	551	541	532	528	524	...	519	515
I. $\varphi =$	0,26°	0,27°	0,27°	0,30°	0,31°	0,35°		0,25°	0,33°
II. $\varphi =$	0,45	0,46	0,49	0,51	0,54	0,58		0,53	0,60
III. $\varphi =$	0,67	0,67	0,68	0,71	0,74	0,76		0,70	0,81

$\lambda =$	512	...	507	499	491	483	474	468	462
I. $\varphi =$	0,38°		0,27°	0,29°	0,32°	0,32°	0,34°	0,36°	0,40°
II. $\varphi =$	0,64		0,55	0,59	0,59	0,60	0,61	0,63	0,69
III. $\varphi =$	0,85		0,79	0,81	0,83	0,86	0,87	0,91	0,97

Tabelle 3a (hierzu Fig. 4).

Dispersion in Praseodymnitratlösung 1.

$\lambda =$	642	627	612	599	597	593	578
I. $\varphi =$	0,11°	0,13°	0,14°	0,15°	0,16°	0,23°		0,14°
II. $\varphi =$	0,22	0,23	0,24	0,27	0,29	0,37		0,31
III. $\varphi =$	0,31	0,32	0,36	0,41	0,45	0,51		0,50

$\lambda =$	573	561	551	541	532	525	515
I. $\varphi =$	0,19°	0,22°	0,21°	0,22°	0,24°	0,29°		0,11°
II. $\varphi =$	0,32	0,37	0,36	0,38	0,41	0,46		0,31
III. $\varphi =$	0,53	0,56	0,56	0,57	0,62	0,68		0,60

$\lambda =$	511	507	499	491	487	483	474
I. $\varphi =$	0,19°	0,24°	0,26°	0,26°	0,27°	0,31°		0,16
II. $\varphi =$	0,40	0,44	0,46	0,49	0,50	0,52		0,39
III. $\varphi =$	0,66	0,70	0,72	0,74	0,76	0,81		0,71

$\lambda =$	472	469	458	455	450	444
I. $\varphi =$	0,19°	0,25°		0,12°	0,24°	0,30°	0,37°
II. $\varphi =$	0,41	0,47		0,38	0,50	0,56	0,64
III. $\varphi =$	0,73	0,78		0,74	0,83	0,90	0,96

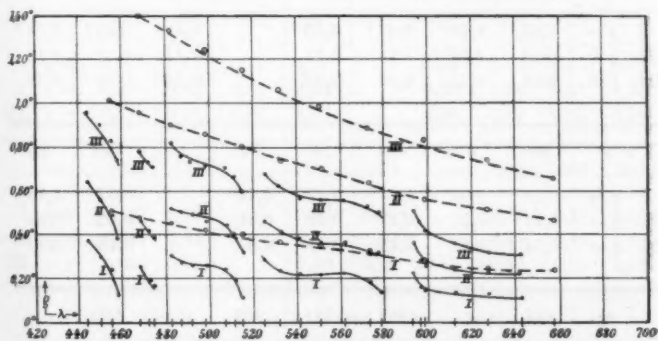


Fig. 4.

Die ausgezogenen Kurven geben die anomale Dispersion in *Praseodymnitratlösung 1*, die punktierten Kurven die Dispersion in *Wasser*.

Tabelle 3b.

Dispersion in Praseodymnitratlösung 2.

$\lambda =$	627	612	599	593	578	573	551
I. $q =$	0,16°	0,17°	0,18°	0,26°		0,15°	0,17°	0,20°
II. $q =$	0,34	0,36	0,40	0,46		0,40	0,43	0,48
III. $q =$	0,53	0,57	0,62	0,67		0,66	0,69	0,74

$\lambda =$	532	524	515	499	487	485
I. $q =$	0,23°	0,26°		0,20°	0,30°	0,33°	0,35°	
II. $q =$	0,54	0,58		0,51	0,60	0,67	0,70	
III. $q =$	0,83	0,88		0,84	0,90	0,96	0,99	

$\lambda =$	474	470	468	458	455	450	444
I. $q =$	0,28°	0,34°	0,39°		0,32°	0,37°	0,41°	0,48°
II. $q =$	0,63	0,70	0,74		0,71	0,75	0,79	0,85
III. $q =$	0,90	0,95	0,99		0,90	1,06	1,12	1,19

Tabelle 4a (hierzu Fig. 5).

Dispersion in Erbiumnitratlösung 1.

$\lambda =$	668	658	651	647	630	627	612
I. $q =$	0,03°	0,03°	0,07°	0,10°		0,01°	0,03°	0,06°
II. $q =$	0,13	0,18	0,16	0,12		0,14	0,16	0,19
III. $q =$	0,21	0,27	0,25	0,26		0,26	0,28	0,32

$\lambda =$	599	573	551	547	541	528	523
I. $q =$	0,06°	0,08°	0,07°	0,09°	0,20°		0,07°	0,15°
II. $q =$	0,22	0,21	0,27	0,32	0,40		0,32	0,40
III. $q =$	0,34	0,37	0,43	0,47	0,57		0,48	0,90

$\lambda =$	521	507	504	499	491	489
I. $q =$	0,20°		-0,10°	0,00°	0,07°	0,12°	0,13°	
II. $q =$	0,44		0,21	0,29	0,32	0,36	0,41	
III. $q =$	0,66		0,48	0,50	0,57	0,64	0,66	

Tabelle 4a (Fortsetzung).

$\lambda =$	470	468	455	446	428	423
I. $\varphi =$	-0,05°	0,02°	0,13°	0,21°		0,00°	0,18°
II. $\varphi =$	0,25	0,28	0,37	0,48		0,35	0,50
III. $\varphi =$	0,51	0,52	0,63	0,75		0,65	0,79

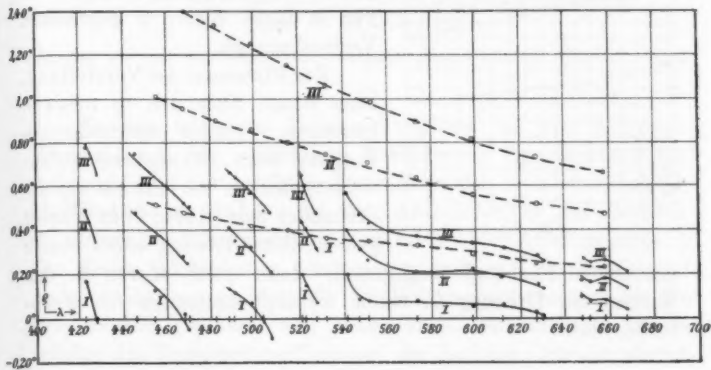


Fig. 5.

Die ausgezogenen Kurven geben die anomale Dispersion in *Erbiumnitratlösung 1*, die punktierten Kurven die Dispersion in *Wasser*.

Tabelle 4b.

Dispersion in Erbiumnitratlösung 2.

$\lambda =$	668	658	651	647	630	627	599	573
I. $\varphi =$	0,11°	0,15°	0,13°	0,15°		0,09°	0,10°	0,11°	0,11°
II. $\varphi =$	0,27	0,32	0,31	0,32		0,28	0,28	0,31	0,34
III. $\varphi =$	0,42	0,46	0,46	0,48		0,48	0,48	0,53	0,58

$\lambda =$	551	541	532	523	511	507	491
I. $\varphi =$	0,13°	0,19°		0,09°	0,20°		0,10°	0,17°	0,30°
II. $\varphi =$	0,36	0,44		0,39	0,50		0,44	0,48	0,60
III. $\varphi =$	0,65	0,71		0,68	0,80		0,77	0,80	0,89

$\lambda =$	489	474	468	461	449	446	444
I. $\varphi =$	0,34°		0,16°	0,20°	0,23°	0,28°	0,34°	0,41°
II. $\varphi =$	0,66		0,51	0,54	0,56	0,63	0,67	0,73
III. $\varphi =$	0,94		0,82	0,86	0,91	0,95	0,99	1,03

Betrachten wir die Tabellen oder die zu je einer Konzentration beigegebenen Figg. 3—5, dann sehen wir, daß der Gang der anomalen Dispersion in diesen negativ drehenden

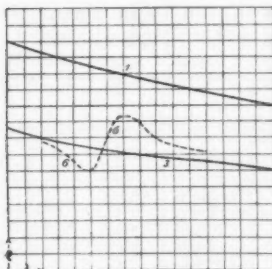


Fig. 6.

drehenden Farbstoff beigegeben, dann stellt Kurve 6 den Verlauf der Drehung in einem Absorptionsstreifen des Farbstoffes dar.

Lösungen *nicht* die erwartete, in Fig. 1 durch Kurve 5 dargestellte Form annimmt, sondern den in Fig. 6 durch Kurve 6 gegebenen Verlauf nimmt.

Zur Fixierung der Vorstellung, ohne damit über den in unseren Lösungen wirklich stattfindenden Vorgang eine Behauptung aufzustellen, denken wir uns ein *negativ* drehendes Salz (Kurve 3) in Wasser gelöst, dieser Lösung einen *positiv*

Resultat:

Die vorliegenden Messungen haben folgendes Ergebnis: In den *negativ* drehenden Lösungen von Neodym-, Praseodym- und Erbiumnitrat sind die Anomalien in der Drehung infolge selektiver Absorption „*positiv*“, wenn mit dem Prädikat „*positiv*“ der *anomale* Gang der Drehung in *positiv* drehenden absorbierenden Substanzen festgelegt ist.

Im Sinne der Elektronentheorie bedeutet dieses Resultat: Das *absorbierende Ion*, das die Polarisationssebene des Lichtes im Sinne der Molekularströme dreht, besitzt eine *negative* elektrische Ladung.

München, Physik. Inst. d. Univ., 3. November 1902.

(Eingegangen 28. Dezember 1902.)

**12. Temperaturdifferenzen in künstlich
erzeugten auf- und absteigenden Luftströmen
nach Messungen von Hrn. S. Löwenherz;
von F. Richarz.**

(Auszug aus dem Marburger Universitätsprogramm vom 19. Oktober 1902.)

Zu der folgenden Untersuchung hat die von Krigar-Menzel und mir ausgeführte Bestimmung der Gravitationskonstante und der mittleren Dichtigkeit der Erde (ausführliche Publikation im Anhang zu den Abhandlungen der Berliner Akademie der Wissenschaften vom Jahre 1898) Anlaß gegeben.¹⁾ Bei deren tatsächlicher Ausführung mußten Krigar-Menzel und ich eine *andere* Methode der Wägungen benutzen, als die ursprünglich geplante, weil diese sich als unausführbar erwies infolge der Temperaturdifferenzen der Luft am Orte der oberen und dem der unteren Wagschalen.²⁾ Schon wenn diese einen Wert von $\pm 0,01^\circ$ erreichten, wurden, wie wir ermittelt haben, die Wägungen nach der ursprünglich geplanten Methode illusorisch.

Man muß sich die Frage vorlegen, ob die erforderliche lokale Gleichheit der Temperatur nicht in einem noch besser geschützten Raume zu erreichen gewesen wäre, ohne Zuhilfenahme von Wasserspülung in einem umgebenden Rohrsystem oder ähnlichem. Nun wäre aber durch die ursprünglich geplanten Vertikalvertauschungen der Gewichte, auch wenn sie vermittelt des in der Tat benutzten Mechanismus von einem Platze außerhalb des eigentlichen Wägeraumes vorgenommen wurde, immer wieder von neuem die Luft in letzterem in vertikale auf- und niedersteigende Strömungen versetzt worden, und dadurch wäre der Unabhängigkeit der Temperatur von der Höhe eine Grenze gesteckt worden. Denn in Luftmassen, die von auf- und absteigenden Strömen durchsetzt werden, muß sich diejenige Temperaturabnahme mit der Höhe ausbilden,

1) F. Richarz u. O. Krigar-Menzel, Wied. Ann. 66. p. 177. 1898.

2) F. Richarz u. O. Krigar-Menzel, Wied. Ann. 51. p. 570 u. 580. 1894; 66. p. 186. 1898.

welche nach Sir William Thomson¹⁾ (Lord Kelvin) als Zustand des „konvektiven Gleichgewichts“ bezeichnet wird.

I. Theorie des „konvektiven“ Gleichgewichts, und sein Vorkommen in der freien Atmosphäre.

Sir W. Thomson hat zuerst erkannt, daß sich in der Atmosphäre, wenn die stets vorhandenen auf- und absteigenden Luftströme sie durcheinander rühren und alle weiteren Störungen abwesend sind, ein indifferenter Gleichgewichtszustand ausbilden muß, indem ein aufsteigender Luftstrom sich durch die Druckverminderung adiabatisch gerade so weit abkühlt, daß er in dem höheren Niveau stets diejenige tiefere Temperatur vorfindet, welche er selbst annimmt. Umgekehrt finden absteigende Luftströme in der tieferen Region jedesmal diejenige höhere Temperatur vor, die ihnen selbst durch die Druck- und Dichtigkeitsvermehrung zukommt. Einen solchen Temperaturzustand in der Luft nennt Sir W. Thomson den des konvektiven Gleichgewichts. Das konvektive Gleichgewicht stellt sich, einmal gestört, durch die auf- und absteigenden Winde immer von selbst wieder her.

Das Gesetz, nach dem die adiabatische Abkühlung einer aufsteigenden Luftmasse stattfinden muß, läßt sich aus der mechanischen Wärmetheorie leicht ableiten, wenn man die Luft als ein ideales Gas betrachtet und von der Feuchtigkeit zunächst absieht. Allgemein bedeute dQ eine unendlich kleine, dem betrachteten Gasquantum von der Masse 1 zugeführte Wärmemenge (in Kalorien), c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, ϑ die absolute Temperatur, p den Druck und v das Volumen der Masseneinheit; ferner J das mechanische Wärmeäquivalent. Es ist zweckmäßig, letzteres in Kilogramm und Meter als Einheiten auszudrücken; dann müssen auch in den übrigen Größen kg und m als Einheiten genommen werden. Bei Einführung der vorstehenden Bezeichnungen wird die Gleichung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik:

$$J \cdot dQ = J \cdot c_v \cdot d\vartheta + p \cdot dv.$$

1) W. Thomson, Mem of. the Phil. Soc. of Manchester, III. Ser. 2. p. 126. 1862.

Wir wollen neben ϑ als unabhängige Variable p statt v einführen; da:

$$v = \frac{R \vartheta}{p}, \text{ so folgt } dv = \frac{R}{p} d\vartheta - \frac{R \vartheta}{p^2} dp$$

und die Gleichung des ersten Hauptsatzes wird:

$$J \cdot dQ = (J \cdot c_v + R) d\vartheta - \frac{R \vartheta}{p} dp$$

oder da $R = J \cdot (c_p - c_v)$, wird:

$$J \cdot dQ = J \cdot c_p \cdot d\vartheta - v dp.$$

Für adiabatische Zustandsveränderungen ist $dQ = 0$ und also

$$(1) \quad J \cdot c_p \cdot d\vartheta = v dp.$$

Für die Abnahme des Druckes mit der zunehmenden Höhe x folgt, wenn μ die Dichtigkeit des Gases und g die Schwerebeschleunigung ist:

$$-dp = \mu \cdot g \cdot dx$$

und da das Volumen v der Masseneinheit identisch gleich $1/\mu$ ist, weiter:

$$v dp = -g \cdot dx.$$

Dies in Gleichung (1) eingesetzt, gibt:

$$J \cdot c_p \cdot d\vartheta = -g dx$$

oder schließlich:

$$(2) \quad \frac{d\vartheta}{dx} = -\frac{g}{J \cdot c_p}.$$

Die rechte Seite ist, wie man sieht, von x im wesentlichen unabhängig. Für die Abnahme der Temperatur mit wachsender Höhe ergibt sich also Proportionalität, die vor Sir W. Thomson schon mangels besserer Begründung nur als denkbar einfachste Annahme beispielsweise den Korrektionsberechnungen bei der barometrischen Höhenmessung zu Grunde gelegt worden war.

Man kann im ersten Augenblick verwundert sein darüber, daß in der Formel (2) nicht das Verhältnis α der beiden spezifischen Wärmen auftritt, wie bei anderen adiabatischen Temperaturveränderungen. Sonst fragt man aber bei letzteren

nach der Abkühlung für eine bestimmte Volumenvermehrung oder Druckverminderung; hier aber haben wir die veränderte Fragestellung nach der Temperaturabnahme bei einer bestimmten Erhebung dx ; darum tritt nicht α auf, sondern c_p .

Aus Formel (2) ist ferner ersichtlich, daß das vertikale Temperaturgefälle in der Atmosphäre an verschiedenen Orten der Erdoberfläche in derselben Weise wie g variiert, also an den Polen größer ist, als am Äquator. Diese Variation ist aber nur sehr klein.

Setzt man die Zahlenwerte ein, so ist für eine große Kalorie $J = 424 \text{ Kilogramm} \times \text{Meter} \times g$, wo aber nun das g der spezielle Wert der Schwerebeschleunigung für denjenigen Ort ist, für den die Zahl 424 gilt. Sieht man von der geringen Variabilität des g im Zähler ab, so fällt g aus (2) heraus, und setzt man noch nach Regnault:

$c_p = 0,2375$ große Kalorien pro kg und Celsiusgrad,

so folgt:

$$(3) \quad \frac{d\theta}{dx} = - \frac{1}{424 \cdot 0,2375} = - 0,0099 \text{ Celsiusgrad pro Meter.}$$

Auf die interessanten Schlußfolgerungen über eine sich hieraus ergebende theoretische Grenze der Atmosphäre soll nur verwiesen werden; vgl. z. B. den soeben erschienenen Bd. VI der Helmholtzschen Vorlesungen über theoretische Physik: Theorie der Wärme.

In feuchter Luft erhalten wir einen anderen theoretischen Wert für die Temperaturabnahme mit der Höhe. Wir wollen hier nur den Fall ins Auge fassen, daß die Luft stets hinreichend entfernt bleibt von der Sättigung, sodaß keine Kondensation eintritt. Dann ist in den vorstehenden Formeln nur die Änderung anzubringen, daß an Stelle von c_p für trockene Luft in Gleichung (2) die entsprechende spezifische Wärme c_p' für Luft von der betreffenden Feuchtigkeit zu setzen ist. Dieser Wert von c_p' wäre aus dem obigen c_p und aus der spezifischen Wärme ungesättigten Wasserdampfes, die nach Regnault gleich 0,4805 ist, einfach nach der Mischungsregel zu berechnen. Für eine Temperatur von 20°C . und eine relative Feuchtigkeit von etwa 60 Proz. ist die absolute Feuchtigkeit gleich 10,4 g auf einen Kubikmeter Luft, und das Gewicht

des letzteren bei mittlerem Barometerstand gleich rund 1200 g ;
daraus folgt mit genügender Genauigkeit :

$$c_p' = \frac{0,2375 \cdot 1200 + 0,4805 \cdot 10,4}{1210} = 0,240.$$

Setzt man diesen Wert in Gleichung (2) ein, so folgt statt (3)
der etwas kleinere Wert

$$(4) \quad \frac{d\vartheta}{dx} = - 0,0098^\circ \text{ pro Meter.}$$

Wenn ein aufsteigender feuchter Luftstrom sich bis zum Taupunkt und weiter bis zu Kondensation abkühlt, wird infolge der freiwerdenden latenten Wärme des Wasserdampfes das vertikale Temperaturgefälle bis auf die Hälfte und weniger herabgemindert. Über die in feuchter Luft stattfindenden Verhältnisse hat W. v. Bezold in einer Reihe von Abhandlungen: „Zur Thermodynamik der Atmosphäre“ sehr wichtige Schlüsse gezogen.¹⁾

Es soll noch kurz erwähnt werden, wie sich der tatsächliche vertikale Temperaturabfall in der Atmosphäre zu dem theoretischen Wert verhält. Das *Vorhandensein* des „konvektiven“ Gleichgewichts kann in der Atmosphäre nur so lange erwartet werden, als auf- und absteigende Luftströme sie durchsetzen. Wenn solche in einer Luftmasse nicht von dauernd oder immer aufs neue wiederholt wirkenden Ursachen aufrecht erhalten werden, würde zunächst infolge der inneren Reibung die Strömungsbewegung allmählich aufhören. Mit dem Aufhören der Strömungen würde dann weiter auch Wärmeleitung ausgleichend in Kraft treten, sodaß zuletzt in der nunmehr ruhenden Luftmasse auch Temperaturgleichheit an allen Orten vorhanden sein müßte.

In der Atmosphäre sind aber tatsächlich immer Ursachen der Erzeugung von vertikalen Luftströmen vorhanden, vor allem in der wechselnden Erwärmung des Erdbodens durch die Sonnenstrahlung. Es wird darum durch die immer aufs neue trotz der Reibung erzeugten Strömungen der aus-

1) W. v. Bezold, Sitzungaber. d. k. Akad. d. Wissensch. z. Berlin, insbesondere fünfte Mitteilung vom 20. April 1900, p. 356—372; vgl. auch Meteorol. Zeitschr. 15. p. 441. 1898; 17. p. 382. 1900; sowie bei Hann, Lehrbuch der Meteorologie p. 160. Leipzig 1901.

gleichenden Wirkung der Leitung entgegengearbeitet, um so vollkommener, je stärker die Ströme sind.

Ganz ausgeschlossen wird die Leitung aber selbstverständlich niemals sein. Sie und die besonders in feuchter Luft stattfindende Absorption der Sonnenstrahlen wird unter allen Umständen bewirken, daß die höheren Schichten wärmer, also der Temperaturabfall kleiner ist, als die vorhergehenden theoretischen Betrachtungen ihn ergeben.

Werte, die den letzteren sehr nahe kommen, hat man in der freien Atmosphäre in zwei Fällen gefunden. Erstens auf *Ballonfahrten* in hohen Schichten, und zwar zuerst bei einer Fahrt der „Vega“ vom 3. Oktober 1898¹⁾; dann aber mit sehr regelmäßigem Anstieg bei den vom deutschen Verein zur Förderung der Luftschiffahrt von Berlin aus unternommenen wissenschaftlichen Ballonfahrten der Herren Assmann und Berson.²⁾

Außerdem hat man zweitens den vertikalen Temperaturgradienten des konvektiven Gleichgewichts einige Male beim *Föhn* als nahezu erreicht gefunden. Wir haben im Föhn einen trockenen absteigenden starken Luftstrom. Wegen dieser Trockenheit und wegen der Schnelligkeit der Strömung sind im Föhn große Annäherungen an den berechneten Wert des Gradienten zu erwarten. Hann hat während einer Föhnperiode vergleichende Beobachtungen der vertikalen Temperaturverteilung auf beiden Seiten der Alpen angestellt. Während auf der Südseite in dem aufsteigenden Luftstrome die Temperatur nur um 0,004—0,005° C. pro Meter Erhebung abnahm, wurde auf der Nordseite in dem absteigenden Föhn eine Zunahme von 0,0092—0,0097° C. pro Meter Sinkens konstatiert, also der theoretische Wert recht nahe erreicht.³⁾

II. Temperaturdifferenzen in künstlich erzeugten auf- und absteigenden Luftströmen nach Messungen von S. Löwenherz.

Die in der Einleitung auseinandergesetzten Überlegungen, welche nicht bloß für die Versuchsanordnung von Krigar-

1) Meteorol. Zeitschr. 16. p. 110. 1899.

2) W. v. Bezold, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 363. 1900; Meteorol. Zeitschr. 17. p. 382. 1900.

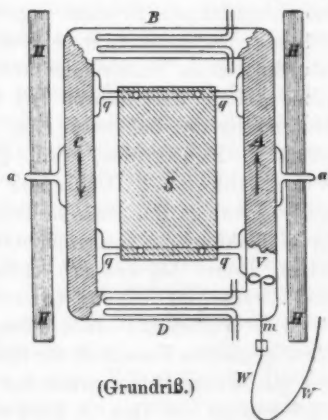
3) A. Sprung, Lehrbuch d. Meteorologie p. 185. Hamburg 1885.

Menzel und mir, sondern auch für viele andere Fälle mit einigermaßen erheblichen Niveaudifferenzen zu berücksichtigen wären, führten mich dazu, Hrn. S. Löwenherz zu veranlassen, die Temperaturdifferenzen zwischen der höchsten und der tiefsten Stelle eines in vertikaler Ebene zirkulierenden künstlich erzeugten Luftstromes von Laboratoriumsdimensionen zu untersuchen, welche Aufgabe er meinen Anweisungen gemäß in folgender Weise gelöst hat.¹⁾

1. Methoden.

Der Luftstrom wurde erzeugt in einem rechteckigen, in sich zurücklaufenden System von zylindrischen Röhren *A B C D* (vgl. Figur) aus Zinkblech.

Der Querschnitt der Röhren betrug 10 cm, die äußere Breite (*C . . . A*) des Systems ca. 1 m; die äußere Länge (*B . . . D*) ca. 1,30 m. Die Seiten *A* und *C* waren durch zwei Querstangen (*q . . . q*) starr miteinander verbunden. Zu Beginn einer Versuchsreihe befand sich das Röhrenrechteck in horizontaler Lage;



beiden vertikalen Lagen jedesmal eine Messung der Temperaturdifferenz der Luft in (*B*) und (*D*) vorgenommen, während dabei der Luftstrom fortwährend zirkulierte. Dadurch wurde erreicht, daß, während sonst alles ungeändert blieb, nur die eine Hälfte des Luftvierecks gehoben, die andere gleichzeitig gesenkt wurde. Durch die Drehung nach beiden Seiten wurde eine doppelte Messung der Temperaturdifferenz bewirkt. Der mittlere Vertikalabstand der horizontalen Teile

1) Ausführliche Mitteilung in der Inaugural-Dissertation von Hrn. S. Löwenherz, Greifswald 1901.

(in B und D) des Luftstromes, wie er für den gesuchten Temperaturunterschied in Betracht kam, betrug 1,21 m, sodaß nach Gleichung (4), welche etwa der Zimmerluft entspricht, eine Temperaturdifferenz von $0,0098 \cdot 1,21 = 0,0119^\circ$ zu erwarten war.

Man hätte daran denken können, diese Temperaturdifferenz durch ein Thermoelement zu messen. Indessen würde man dann die Temperaturdifferenzen für zwei ganz bestimmte Punkte, an denen sich die beiden Lötstellen in (B) bez. (D) befunden hätten, gemessen haben. Es war aber sehr wohl möglich, daß durch kleine zufällige Ursachen im Innern je eines der Rohre (B) und (D) geringe Temperaturungleichheiten vorhanden waren, sodaß die Angabe des Thermoelements dann nicht die von solchen kleinen Differenzen unabhängige mittlere Temperatur des betreffenden Niveaus ergeben hätte. Deswegen war es richtiger, die bolometrische Methode zur Messung der Temperaturdifferenzen anzuwenden und die Bolometerzweige über die ganze Länge der Röhren (B) bez. (D) zu verteilen¹⁾, unter Anwendung des bekannten von Robert v. Helmholtz²⁾ eingeführten Kunstgriffes, zwei gegenüberliegende Zweige der Wheatstoneschen Brücke der *einen* Temperatur, die beiden anderen Zweige der *anderen* Temperatur auszusetzen, wodurch die Ablenkung des Galvanometers verdoppelt wird. Jedes der beiden Rohre (B) und (D) enthielt daher in seinem Innern zwei Zweige der Wheatstoneschen Brücke.

Der Widerstand eines jeden der vier Zweige wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift für Erzielung maximaler Empfindlichkeit gleich dem Widerstande des Galvanometers gemacht. Für die Versuche des Hrn. S. Löwenherz stand ein aperiodisches Galvanometer von Edelman zur Verfügung, von dessen beiden Spulenpaaren zweckmäßigerweise die beiden von geringerem Widerstand, aber hintereinander geschaltet verwendet wurden; das Galvanometer hatte dann einen Gesamtwiderstand von ca. 1,4 Ohm. Ungefähr ebensogroß mußte der Widerstand jedes der Bolometerzweige gemacht werden. Diese wurden

1) Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß der Vorschlag von Werner Siemens, die Wheatstonesche Brücke als Differentialthermometer zu benutzen, wohl zuerst *ausgeführt* worden ist von Hrn. Wilh. Feussner in seiner Inaugural-Dissertation, Marburg 1867.

2) R. v. Helmholtz, Verh. d. Physik. Ges. zu Berlin 7. p. 71—73. 1888.

aus Platindraht von 0,4 mm Dicke und Stücken von je 130 cm Länge hergestellt; jeder Zweig mußte dann, um in eines der Rohre (*B*) oder (*D*) hineinzupassen, einmal umgebogen werden, wie in der Figur ersichtlich. Der Draht wurde möglichst frei auf je einem leichten Holzrahmen befestigt; nach Abgleichung und nach Bestimmung der Drahtwiderstände und ihrer Temperaturkoeffizienten wurden diese Holzrahmen von der Seite her in die Röhren (*B*) und (*L*) eingeschoben, ehe diese mit den anderen Röhren (*A*) und (*C*) durch Kniestücke verbunden und das Röhrenviereck starr befestigt wurde. In der Figur sind die Drähte in den aufgebrochen gedachten Röhren (*B*) und (*D*) eingezeichnet.

Die Zuleitungsdrähte zur Verbindung nach außen waren an die Platindrähte angelötet und führten durch isoliert verschlossene Löcher in den Blechwandungen hinaus. Diese Drähte zur Zuleitung und die sie zum Wheatstoneschen Brückensystem verbindenden durften zusammengekommen im Verhältnis zu den Bolometerzweigen nur einen kleinen Widerstand darstellen; und außerdem durften Erwärmungen der aussenliegenden Drähte keine in Betracht kommenden Widerstandsänderungen ergeben. Beides ließ sich dadurch erreichen, daß die Zuleitungen und Verbindungen aus starkem Manganindraht (von der Isabellenhütte in Dillenburg) hergestellt wurden, welche Legierung ja einen von der Temperatur nahezu unabhängigen Widerstand besitzt. Zur Befestigung aller Verbindungsdrähte diente ein Schaltbrett *S* (vgl. Figur), aus stark mit Schellack gefirnißtem Holz, das auf die Verbindungsstangen $q \dots q$ aufgeschraubt war. Vier dicke Messingplatten, auf der Mittellinie des Brettes in gleichem Abstand befestigt, nahmen, als die vier Verzweigungspunkte der Wheatstoneschen Brücke, je zwei Manganindrahtzuleitungen auf und je einen dritten Draht zur Verbindung entweder mit dem Galvanometer oder der erregenden Batterie. Nach geschehener Abgleichung der acht Manganindrähte wurden alle Verbindungen verlötet.

Die beiden starken eisernen Zapfen $a \dots a$, welche die Achse des Röhrenvierecks bildeten, drehten sich in Lagern auf den horizontalen Rücken *HH* zweier Böcke. Vor den jedesmaligen Drehungen waren zwei Holzstangen, quer über die Rücken der Böcke gelegt, unter (*B*) bez. (*D*) geschoben, und hielten das Röhrenviereck in horizontaler Lage fest.

Zu möglichstem Schutz gegen äußere Temperatureinflüsse waren die Blechröhren mit dickem Tuche mehrfach umwickelt.

Der zirkulierende Luftstrom wurde erzeugt durch einen schiffsschraubenähnlichen Ventilator *V* mit schrägen Flügeln, dessen Achse *m* sich in der Längsachse des Rohres *A* befand. Man sieht in der Figur in dem aufgebrochen gedachten Ende von *A* das Ende der Ventilatorachse *m* zum äußeren Antrieb ins Freie austreten. Aus lokalen Ursachen konnte zum Antrieb des Ventilators nur ein Elektromotor verwendet werden. Obwohl dieser möglichst entfernt vom Galvanometer aufgestellt wurde, ergab seine Erregung doch eine Ablenkung der Nadel; da diese aber während der Dauer einer der Hauptversuchsreihen jedesmal ungeändert bestehen blieb — oder auch durch Drehung des Astasierungsmagneten kompensiert werden konnte —, störte sie die Messungen nicht. Wegen der Schwankungen in der äußeren Temperatur erwies es sich als notwendig, die drei Messungen bei horizontaler, bei der einen, und bei der anderen vertikalen Stellung des Röhrenvierecks so schnell als möglich hintereinander zu machen. Zu diesem Zweck sollte der Luftstrom während der Drehungen des Röhrenvierecks fortwährend zirkulieren. Um dies zu ermöglichen, wurde das Ende einer biegsamen Welle *W* ähnlich derjenigen an den Bohrmaschinen der Zahnärzte mittelst einer Messinghülse mit dem Ende der Ventilatorachse, das andere Ende von *W* mit einer kleinen Transmissionswelle fest verbunden. An deren anderem Ende wiederum befand sich ein Rad, das den vom Elektromotor kommenden Schnurlauf trug. Die Länge der biegsamen Welle *W* reichte dazu hin, das schnelle Heben und Senken der Ecke des Röhrenvierecks zu gestatten, während der Ventilator andauernd in Rotation erhalten wurde.

Es wäre nun noch von den vorbereitenden Manipulationen und Hilfsbestimmungen zu sprechen.

Der im Galvanometer durch eine Temperaturdifferenz erzeugte Strom ist *cet. par.* abhängig von der Stromstärke, den die benutzten Elemente im unverzweigten Teile der Leitung und in den Bolometerzweigen liefern. Mit jenen — drei Kupron-
elementen — zusammen war daher ein Regulierwiderstand und

ein Siemenssches Präzisionsampèremeter (nach Raps) eingeschaltet, mit Hülfe deren der Hauptstrom konstant gehalten wurde; bei einer Anzahl von Versuchen auf 0,78, bei späteren auf 0,8 Ampère. Die eben genannten Hilfsapparate, ein Stromschlüssel und ein Kommutator befanden sich auf einem besonderen Tisch neben der Stelle des Beobachters vor dem Skalenfernrohr.

Zur Beseitigung der letzten Ungleichheit in den Widerstandsverhältnissen und dadurch zur Herstellung möglicher Stromlosigkeit des Galvanometers dienten *Kompensatoren*. Die beiden Kontaktplatten mit den Galvanometerzuleitungen waren durchgesägt, jede Hälfte mit einem Bolometerzweig, die beiden Hälften untereinander durch einen an sie angelöteten Kupferdraht von 0,9 mm Dicke und 10 cm Länge verbunden. Auf diesem Kupferdraht konnte eine Kontaktschneide, die mit der betreffenden Galvanometerzuleitung verbunden war, verschoben werden; war die Stellung der Schneide, welche Stromlosigkeit bewirkte, erreicht, so wurde sie durch leichtes Anziehen einer Schraube fixiert.¹⁾

Die Bestimmung der *Widerstände* der Zuleitungen, jedes Bolometerzweiges und ihrer *Temperaturkoeffizienten* geschah nach allgemein bekannten Methoden. Jeder Zweig hatte einen Widerstand von $1,342 \pm 0,001$ Ohm; ihr mittlerer Temperaturkoeffizient war gleich 0,00388. Um hieraus zu berechnen, welcher Temperaturdifferenz der Zweig in (*A*) und derjenigen in (*D*) je ein Skalenteil an Galvanometerablenkung entsprach, wurde folgende von Robert v. Helmholtz benutzte Methode angewendet. Eine der Bolometerzweigzuleitungen war unterbrochen; diese Unterbrechungsstelle war für gewöhnlich durch einen kurzen dicken Draht kurzgeschlossen, dessen Widerstand als verschwindend anzunehmen war. Statt dessen konnte aber die Überbrückung der Unterbrechungsstelle auch durch einen *Zusatzwiderstand* von 0,1250 Ohm vorgenommen werden. Dann gab das Galvanometer einen Ausschlag, und ein Ausschlag von derselben Größe wäre auch hervorgerufen worden, wenn einer der Bolometerzweige um so viele (*t*) Temperaturgrade erwärmt worden wäre, daß sein Widerstand um 0,1250 Ohm

1) S. Löwenherz, l. c. p. 40.

zugenommen hätte. Daraus folgt bei Benutzung der oben angegebenen Zahlen:

$$1,342 \cdot 0,00388 \cdot t = 0,1250$$

oder $t = 24,0^\circ$ bei Erwärmung eines Bolometerzweiges. Da aber gleichzeitig zwei gegenüberliegende Zweige erwärmt werden, bringt schon eine Temperaturdifferenz von $12,0^\circ$ zwischen den Bolometerzweigen in (B) und (D) dieselbe Ablenkung des Galvanometers hervor wie die Hinzufügung des obigen Zusatzwiderstandes. In dieser Weise prinzipiell läßt sich bekanntlich bestimmen, welche Temperaturdifferenz einer Ablenkung der Nadel von je einem Skalenteil entspricht. Unmittelbar in dieser Weise läßt sich aber die Ausführung nicht machen, da ein Zusatzwiderstand von einer gut bestimmbar GröÙe wie 0,1250 Ohm eine viel zu große Ablenkung des Galvanometers bewirkt haben würde. Die Ausführung mußte darum bei einer in starkem und sicher bestimmbar Verhältnis herabgesetzten Empfindlichkeit des Galvanometers geschehen, dessen Gesamtwiderstand dabei aber ungeändert bleiben muß. Dies ließ sich im wesentlichen durch größere Entfernung der Rollen von der Nadel bewerkstelligen; das Herabsetzungsverhältnis der Empfindlichkeit wurde durch besondere Messungen zu 1 : 123,44 bestimmt; die durch den Zusatzwiderstand alsdann bewirkte Ablenkung hätte bei ungeminderter Empfindlichkeit des Galvanometers also einer Temperaturdifferenz von obigen $12,0^\circ$, dividiert durch 123,44, also von $0,0972^\circ$ entsprochen. Jene Ablenkung des Galvanometers betrug, je nachdem der unverzweigte Strom auf 0,78 oder 0,8 Amp. erhalten wurde, 232,0 bez. 239,5 Skt. Daraus folgt, daß ein Skalenteil einer Temperaturdifferenz von $0,000\ 419^\circ$ bez. $0,000\ 406^\circ$ entsprochen hätte. Je nach dem war für die theoretische berechnete Temperaturdifferenz von $0,0119^\circ$ eine Ablenkung des Galvanometers von 28,4 bez. 29,3 Skt. zu erwarten.

2. Resultate.

Die definitiven Beobachtungen wurden nun in folgender Weise angestellt. Nachdem der Bolometerstrom einige Zeit geschlossen, konstant geworden und auf den gewünschten Wert gebracht war, wurde der Ventilator angelassen und bei horizontaler Lage des Röhrenvierecks das Galvanometer zu Strom-

losigkeit kompensiert. Dann drehte ein Gehülfe das Röhrenviereck in die *eine* vertikale Stellung, wieder zurück in horizontale, dann in die *andere* vertikale Stellung etc. Jedesmal wurde dann die abgelenkte bez. die normale Ruhelage der Nadel so schnell als möglich bestimmt. Folgende Tabelle über die erste der definitiven Beobachtungsreihen läßt deren Auswertung erkennen.

Die Bezeichnung v_I bedeutet, daß die Seite (B) nach oben, v_{II} , daß (B) nach unten gedreht war; h bedeutet horizontale Lage des Röhrenvierecks.

	Einstellung auf der Skala	Mittel von h	Ablenkungen
h	585		
v_I	575	582,5	- 7,5
h	580		
v_{II}	625	586,5	+ 38,5
h	593		
v_I	585	599,0	- 14,5
h	605		
v_{II}	645	610,0	+ 35,0
h	615		
v_I	600	615,0	- 15,0
h	615		
v_{II}	655	617,5	+ 37,5
h	620		
v_I	590		

Mittelwert für v_I - 12,2

„ „ v_{II} + 37,0

Absoluter Mittelwert 24,6

Zunächst war zu kontrollieren, ob der Sinn der Ablenkung einer Abkühlung der Luft in dem jedesmal höher gelegenen Schenkel des Röhrenvierecks entsprach, und einer Erwärmung in dem tiefer gelegenen. Daß dies der Fall war, ließ sich auf doppelte Weise nach einer Versuchsreihe zeigen, indem bei horizontaler Lage des Röhrenvierecks einestheils diejenige Seite, welche zuletzt unten gewesen war, nach Wegnahme der Tuchhülle durch eine Flamme oder mit der Hand erwärmt wurde; oder anderenteils, indem durch Verschiebung des Kontaktes

am Kompensator der Widerstand dieses Zweiges vergrößert wurde; der Sinn der Ablenkungen stimmt dann mit dem letzten der vorangegangenen Versuche überein.

Die in der vorstehenden Tabelle augenfällige Asymmetrie der Ablenkungen für die beiden verschiedenen vertikalen Stellungen des Röhrenvierecks war allgemein vorhanden. Der Ausschlag, d. h. die Abkühlung der nach oben gebrachten Hälfte des Röhrenvierecks ist jedesmal zu gering, wenn der Schenkel (B) nach oben gebracht wurde (Bezeichnung v_I der Tabelle), in diesem Fall war also (B) zu warm; dagegen war die Abkühlung zu groß, wenn durch umgekehrte Drehung (B) nach unten gebracht wurde (v_{II}). Dann war also (B) ebenfalls zu warm. Es war also in jedem Fall der Schenkel (B) in Wirklichkeit zu warm im Vergleich zu (D).

Die Windrichtung für die Beobachtungen ist durch die Pfeile dargestellt (vgl. Figur), sie war also $ABCD$. Es war folgende Erklärung jener Asymmetrie möglich. Durch die schnelle Drehung des Ventilators tritt Reibungswärme in den Lagern auf. Diese Erwärmung teilt sich der umgebenden Luft mit, wird von dieser beim Fortschreiten allmählich teilweise abgegeben und bewirkt, der herrschenden Windrichtung zufolge, daß der von dem Luftstrom zunächst hinter dem Ventilator durchströmte Schenkel (B) stets zu warm erscheinen muß gegen (D), was ja auch tatsächlich der Fall war. Dann muß aber auch noch angenommen werden, daß die Reibung bei Vertikalstellung größer ist als bei Horizontalstellung, welche Annahme übrigens ganz plausibel ist. In horizontaler Lage des Röhrenvierecks ruhte die biegsame Achse in gleicher Höhe mit demselben auf einem Tisch. Beim Drehen des Vierecks in die vertikale Stellung wurde die Welle mit der Hand geleitet und lief nicht so gleichmäßig wie in horizontaler Lage, sodaß schon dadurch die Reibung vermehrt wurde; außerdem wurde auf die Achse des Ventilators durch die Welle alsdann ein Zug bez. Druck ausgeübt.

Diese Erklärung konnte durch Umkehr der Ventilator-drehung kontrolliert werden; dann zeigte sich auch der Sinn der Asymmetrie in der Tat umgekehrt. Der Bolometerschenkel (B) erscheint jetzt in jedem Fall zu kalt gegenüber dem Schenkel (D). Diese Umkehrung der Verhältnisse mußte eintreten, wenn die

gegebene Erklärung der Asymmetrie zutreffen soll. Jetzt umströmt die vom Ventilator kommende Luft zuerst die in (D) liegenden Bolometerzweige und läßt diese zu warm erscheinen.

Es wäre vielleicht möglich gewesen, die durch die Reibungswärme bedingte Asymmetrie durch sorgfältige Änderung der Konstruktion des Ventilators zu beseitigen oder wenigstens abzuschwächen. Da jedoch die Asymmetrie keinen Fehler der als halbe Summe der Werte v_I und v_{II} resultierenden „absoluten Mittelwerte“ hervorrief, lag kein genügender Grund vor, sich dieser großen Mühe zu unterziehen, zumal damit noch weitere Änderungen verknüpft gewesen wären.

Wir geben nun eine vergleichende Zusammenstellung der Resultate von sieben definitiven Beobachtungsreihen.¹⁾

Nr.	A Beobachtet	B Berechnet	Verhältnis A/B
1	24,6	28,4	0,867
2	24,9		0,877
3	24,0		0,845
4	28,5		1,004
5	27,6	29,3	0,972
6	29,73		1,016
7	31,3		1,071

Gesamtmittel: 0,951

Im Mittel sind also die beobachteten Werte 5 Proz. zu klein gegen die berechneten.

Diese in Anbetracht der zweifellos großen Störungsquellen geringe Abweichung erklärt sich leicht erstens aus der ausgleichenden Wirkung der Wärmeleitung der Röhrenwände in ihrer Längsrichtung. Zweitens aber auch daraus, daß in der umgebenden Luft des Zimmers normalerweise Schichtungen der Luftmassen vorhanden waren, daß also im Zimmer die Lufttemperatur mit der Höhe zunahm. Das Thermometer zeigte eine Zunahme von 0,3—0,4° C. pro Meter. Dieser Temperatureinfluß mußte sich durch Leitung mehr oder weniger dem Röhrensystem mitteilen und ließ sich auch durch die Tuchumhüllung nicht völlig beseitigen. Eine solche Erklärung

1) Deren vollständige Mitteilung bei S. Löwenherz, l. c. p. 58—65.

zu geringer Werte scheint um so mehr begründet, als die mehrfach vorgenommenen Drehungen des Röhrensystems *ohne* zirkulierenden Luftstrom starke Ausschläge der Nadel im umgekehrten Sinn, als bei Drehungen *mit* Wind ergaben, also eine Erwärmung der in höhere Schichten gebrachten Luftmassen erkennen ließen. Beim Anlaufen des Ventilators nahm diese Temperaturdifferenz bis auf Null ab und kehrte sich dann um. Mit zunehmender Windstärke stieg die Annäherung an den theoretischen Wert des konvektiven Gleichgewichts. Entsprechend mußte ja auch sowohl die Leitung längs der Röhrenwände, als auch diejenige durch sie hindurch immer geringeren Einfluß haben. Die Windstärke bei den mitgeteilten definitiven Versuchen wurde gemessen, indem vermittelt einer in der Rohrwandung angebrachten Klappe ein Robinsonsches Anemometer mit Zählwerk in den Luftstrom hineingebracht wurde. Es ergab sich eine Windstärke von etwa 6 m pro Sekunde. Bei einer solchen Windstärke fand sich also unter den beschriebenen Verhältnissen die obige Annäherung an den theoretischen Wert bis auf 5 Proz. Es scheint mir durchaus nicht ausgeschlossen, eine noch größere Annäherung an den theoretischen Wert erhalten zu können durch Verwendung eines schlechter leitenden Röhrenmaterials und bei Benutzung kleinerer Dimensionen. Denn bei letzteren werden die Störungen durch die äußeren Temperaturdifferenzen bedeutend herabgesetzt werden können, während die bolometrische Methode mit genügender Sicherheit auch noch erheblich kleinere Temperaturdifferenzen zu messen gestattet.

(Eingegangen 12. Januar 1903.)

13. *Über das Auffinden von Umwandlungspunkten mit einem selbstregistrierenden Dilatographen; von R. v. Sahmen und G. Tammann.*

Wie durch die Untersuchungen des Einen von uns erwiesen wurde, ist der Polymorphismus eine weit verbreitete Eigenschaft des Stoffs im kristallisierten Zustande. Da schon bei den leicht schmelzbaren Stoffen im Temperaturintervall von $+100$ bis -80° häufig die Umwandlung einer Kristallart in eine ihr polymorphe eintritt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß bei schwerer schmelzbaren Stoffen, bei denen das Zustandsgebiet des Kristallisierten sich über ein weit größeres Temperaturintervall erstreckt, erst recht solche Umwandlungen eintreten werden. In der Tat wurden bei neun von vierzehn hier untersuchten Stoffen, also bei 60 Proz. der untersuchten Stoffe, solche Umwandlungspunkte polymorpher Kristallarten gefunden.

Zur Auffindung von Umwandlungspunkten kann man die Abhängigkeit einer beliebigen Eigenschaft von der Temperatur bei konstantem Drucke bestimmen. Eine Diskontinuität dieser Funktion zeigt die Umwandlung in eine polymorphe Kristallart wie beim Schmelzen oder Verdampfen an. Doch ist es, wie aus den allgemeinen Betrachtungen des Einen von uns folgt¹⁾, nicht gleichgültig, für welche Eigenschaft die Temperaturabhängigkeit festgestellt wird, denn auf der Umwandlungskurve, welche die Beziehung zwischen Druck und Temperatur gibt, bei denen das Gleichgewicht der Umwandlung besteht, wird die Differenz verschiedener Eigenschaften beider polymorphen Kristallarten in *verschiedenen* Zustandspunkten durch den Nullwert gehen, infolgedessen kann bei der Umwandlungstemperatur die diskontinuierliche Änderung einer der Eigenschaften ausbleiben, während sie bei allen anderen Eigenschaften noch besteht. Ein solcher Fall kommt z. B. bei der Umwandlung des gewöhnlichen Eises in das Eis II bez. Eis III vor; hier geht in einem gewissen Zustandspunkt

1) Wied. Ann. 62. p. 280. 1897.

die Umwandlungswärme durch den Nullwert, während die Volumenänderung bei der Umwandlung sehr erheblich ist. Der umgekehrte Fall findet sich beim Maximum der Schmelz- und Umwandlungskurven. Demnach kann auf Grund der Aufnahme einer Abkühlungskurve (Abhängigkeit der Temperatur von der Zeit), aus der auf die Abhängigkeit des Energieinhaltes von der Temperatur geschlossen wird, nicht die Abwesenheit von Umwandlungspunkten behauptet werden. Dasselbe gilt von den Kurven, welche die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur bei konstantem Druck geben. Die Nichtexistenz eines Umwandlungspunktes für ein gewisses Temperaturintervall ist erst dann erwiesen, wenn zum mindestens die Energie- und Volumenisobaren keine Diskontinuitäten oder Knicke aufweisen.

Es ist also aus jenen Gründen sehr wohl möglich, bei der Feststellung einer Isobare allein eine Umwandlung zu übersehen. Da die Genauigkeit der zur Festlegung einer der Isobaren gewählten Messmethode gewöhnlich nicht sehr weit getrieben wird, um möglichst schnell größere Temperaturintervalle und eine größere Anzahl von Stoffen untersuchen zu können, so werden sich nicht nur die Umwandlungspunkte, bei denen die Energie- bez. Volumenänderung streng Null ist, sondern auch alle Umwandlungspunkte, für welche diese Differenzen kleiner sind als ein gewisser Empfindlichkeitswert der Messmethode, der Wahrnehmung entziehen.

Ein Beispiel für den Fall einer unmerklichen Energieänderung bei großer Volumenänderung ist die Umwandlung des Kaliumbichromat, die zuerst von E. Mitscherlich¹⁾ erwähnt wurde. Aus der Schmelze kristallisiert bei 400° das Salz in schönen durchsichtigen triklinen Kristallen, die bei der Abkühlung bei 240° rissig werden und zu einem undurchsichtigen Pulver zerfallen. Taucht man in die Schmelze ein Thermometer und läßt abkühlen, so findet sich in der Kurve, welche die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit darstellt *keine* Diskontinuität, während das Probierglas, in dem der Stoff sich befindet, bei 240° infolge der die Umwandlung begleitenden Ausdehnung gesprengt wird. Trotz einer erheblichen

1) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. 28. (104) p. 120. 1833.

Volumenänderung ist also diese Umwandlung nicht von einer merklichen Energieänderung begleitet.

Ein Beispiel für den anderen Fall: Unmerkliche Volumenänderung bei erheblicher Energieänderung, hat man beim Kupfersulfid, welches zuerst von Hittorf¹⁾ untersucht wurde. Hittorf fand, daß bei der Abkühlung des Kupfersulfides die Temperatur sich bei 79° einige Zeit konstant erhält, unser Präparat zeigte in zwei Versuchen diese Erscheinung bei 80° bez. 78°. Brachte man das Präparat in ein Dilatometer, so war in der Volumenkurve weder bei steigender noch bei fallender Temperatur eine Diskontinuität noch ein Knick wahrnehmbar. Aus der Empfindlichkeit des Dilatometers folgt, daß die Volumenänderung bei dieser Umwandlung des Kupfersulfides kleiner ist als 0,00012 ccm pro 1 g.

Kann also auch ein Umwandlungspunkt leicht übersehen werden, wenn man sich auf das Studium der Isobaren nur einer Eigenschaft beschränkt, so beweist doch andererseits eine Diskontinuität im Verlauf einer Isobare den Eintritt einer Umwandlung.

Zur Erweiterung unserer Kenntnis von den Umwandlungen, die in Kristallen vor sich gehen, ist die Aufnahme der Energie- und Volumenisobaren beim Druck $p = 1 \text{ kg}$, $p = 1 \text{ qcm}$ der erste Schritt. Um möglichst viele Stoffe der Untersuchung zu unterwerfen, müssen bequeme Verfahren ausgearbeitet werden, welche das Aufnehmen solcher Energie- und Volumenisobaren womöglich selbstregistrierend ermöglichen. Die Aufnahmen der Energieisobaren für den Druck $p = 1$ sind von Le Chatelier, Roberts-Austen und anderen besonders für sich abkühlende Legierungen zur Bestimmung ihrer Schmelz- bez. Umwandlungspunkte in Abhängigkeit von der Konzentration ausgeführt worden. Dagegen ist bisher eine umfassendere Aufnahme der Volumen- und Energieisobaren für Einstoffsysteme nicht unternommen worden.

Das Verfahren und der Apparat.

Es wurde geplant, die lineare Wärmeausdehnung zweier Stoffe miteinander zu vergleichen, von denen die Ausdehnung des einen bekannt und eine kontinuierliche Funktion der Temperatur ist, während die des anderen mit ihren eventuellen

1) W. Hittorff, Pogg. Ann. 81. p. 1. 1851.

Diskontinuitäten zur Auffindung der vermuteten Umwandlungen führen sollte. Zu diesem Zwecke wurde der erste Stoff (Silber) in Form einer Röhre, in die der zu untersuchende Stoff als Zylinder eingeführt werden konnte, auf dem Boden eines weiteren Porzellanrohres feststehend erwärmt, und die lineare Ausdehnung beider Stoffe mittels zweier Hebel auf einer mit gleichförmiger Geschwindigkeit rotierenden Trommel verzeichnet. Das Porzellanrohr selbst, in dem die beiden Stoffe erwärmt wurden, war an seinem oberen Ende mit einem Stativ von unveränderter Temperatur verbunden, infolgedessen geben die Hebel die Differenzen der Wärmeausdehnung des Silbers und Porzellans, bez. des zu untersuchenden Stoffs und des Porzellans an.

Das Silberrohr ist in Fig. 1 (*T*) abgebildet. An seinem oberen Ende hat es einen Kragen, der ihm eine Führung im Rohr *R* gibt. Für das Rohr *r* ist im Kragen eine Rinne ausgebohrt. *x* ist der Zylinder aus dem zu untersuchenden Stoff, auf dem der Stab *s* ruht.

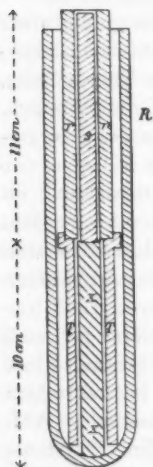


Fig. 1.

Die Röhren *R* und *r* und der Stab *s* sind aus Porzellan der Berliner Porzellanmanufaktur angefertigt.

Die Erwärmung des Silberrohres *T* und des Zylinders *x* wurde durch einen um die untere Hälfte des äußeren Porzellanrohres gewickelten Nickeldraht durch Stromschluß bewerkstelligt. In den Teilen der Röhre *r* und des Stabes *s*, sowie des Rohres *R* über dem Kragen des Silberrohres *T* nimmt die Temperatur von unten nach oben stark ab. Die Wärmeausdehnung der Stäbe *r* und *s* wird aber durch die des Außenrohres *R* kompensiert. Diese Kompensation wird eine vollkommene sein, wenn in jeder Horizontalebene der drei Porzellanzyylinder *s*, *r* und *R* dieselbe Temperatur herrscht.

Eine Gesamtansicht des Dilatographen in $\frac{2}{10}$ der natürlichen Größe gibt Fig. 2.

Das Porzellanrohr *R* ist in die Klemme *K* aus Messing eingespannt. Das Porzellanrohr *r* geht durch die Führung *F*

und überträgt durch die Stifte *b* die Ausdehnung des Silberrohres auf den Zeiger *Z'*. Das eiserne Stäbchen *D* ruht auf dem Porzellanstab *s* und hat in *f* eine Führung. Mit dem oberen Zeiger *Z''* ist *D* verstellbar verbunden und damit *D* bei jeder

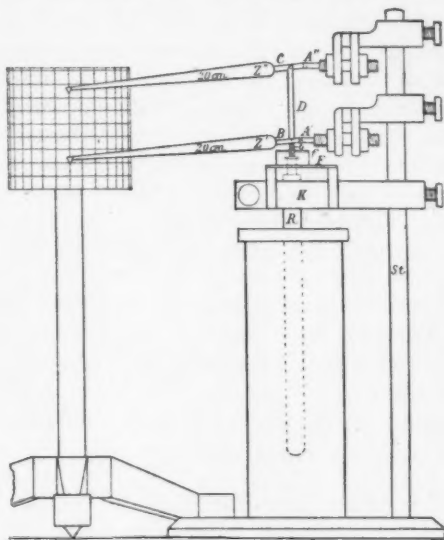


Fig. 2.

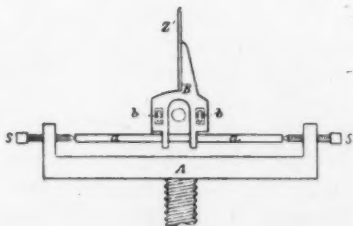


Fig. 3.

Einstellung senkrecht steht, kann sein Lager *A''* durch eine Schraube horizontal verschoben werden. Die Achse und das Lager des unteren Zeigers *Z'* ist in Fig. 3 in $\frac{1}{2}$ der natürlichen Größe als Horizontalprojektion wiedergegeben.

Die scheinbare Ausdehnung des Silberrohres.

Zur Feststellung der scheinbaren Ausdehnung des Silberrohres, auf die sich alle folgenden Temperaturbestimmungen gründen, wurde der obere Zeiger des Dilatographen (*Z''* Fig. 2) entfernt und ein von der physikalischen Reichsanstalt in Berlin geprüftes Thermoelement aus Platin-Platinrhodium, umwickelt mit Asbestpapier, in das Silberrohr geführt. Die sprungweise Erwärmung bez. Abkühlung wurde durch Änderung des Widerstandes um je 0,4 Ohm bewirkt. Nachdem im Laufe einer $\frac{1}{4}$ Std. die Temperatur sich nicht mehr geändert hatte, wurde die Anzeige des Thermoelementes und der Stand des Zeigers (*Z'* Fig. 2) auf der rotierenden Walze notiert. Die vertikalen Differenzen der Zeigerstände auf dem Walzenpapier sind bei verschiedenen bekannten Temperaturen zwischen + 17 und 800° gleich der Differenz der linearen Ausdehnung des Silberrohres und eines gleichlangen Porzellanrohres, multipliziert mit der Hebelübertragung.

Die Formel für die auf der Trommel verzeichnete scheinbare Ausdehnung des Silberrohres λ :

$$\lambda = (0,0667 t + 0,0000132 t^2 - 1,20) \text{ mm}$$

gibt die Mittel aus den Bestimmungen bei fallender und steigender Temperatur mit einer mittleren Abweichung von $\pm 0,3$ mm, entsprechend $\pm 4,5^\circ$. Die größten Differenzen der bei fallender und steigender Temperatur abgelesenen Verschiebungen des auf der Trommel schreibenden Hebelendes betragen 1,1 mm, entsprechend 17°. Diese Fehler sind wohl hauptsächlich durch Biegung des leichten schreibenden Hebelarmes und durch andere kleine Verschiebungen der Übertragung bedingt.

Berechnet man aus den bekannten Ausdehnungen des Silbers¹⁾ und Porzellans²⁾ die Verschiebungen des auf der Trommel schreibenden Hebelendes, so erhält man:

1) L. Holborn u. A. Day, Ann. d. Phys. 4, p. 112. 1901.

2) L. Holborn u. E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 6, p. 136. 1901.

t°	$(\lambda_{Ag} - \lambda_{Porz.}) \times 41,7^1)$ berechnet	$(\lambda_{Ag} - \lambda_{Porz.}) \times 41,7$ beobachtet
200	12,2	12,3
300	19,3	19,3
400	26,7	26,2
500	34,4	34,2
600	42,5	42,7
700	51,0	51,2
800	59,8	59,7

Nach den Untersuchungen von Holborn und Grüneisen²⁾ hat das Berliner Porzellan zwei Umwandlungspunkte. In der Nähe von 700° wird die Ausdehnung kleiner, und oberhalb 800° nimmt sie schneller zu als vorher. Bei schneller Abkühlung sind diese Umwandlungen nicht reversibel, denn wenn man einen bis auf 1000° erhitzten Porzellanstab schnell erkalten läßt, so tritt eine dauernde Verlängerung von 0,01 Proz. ein, nach einer schnellen Abkühlung von 750° tritt eine ebenso große Verkürzung ein. Diese dauernden Längenänderungen sind gleich den Differenzen zwischen den für 750 und 1000° berechneten Ausdehnungen und den beobachteten. Wird der Stab öfter auf 750 oder 1000° erhitzt, so wiederholt sich die Längenänderung nicht. Der Fehler in den Aufzeichnungen des Zeigers auf dem Trommelpapier, der durch Ausbleiben oder Retarsion der Umwandlungen des Porzellans entstehen kann, beträgt $\pm 0,4$ mm, entsprechend $\pm 5^{\circ}$, ist also gleich der Differenz zwischen den einzelnen Bestimmungen der scheinbaren Ausdehnung des Silberrohres.

Ausführung der Untersuchung.

Der zu untersuchende Stoff wurde in Form eines Zylinders von 3,5 mm Durchmesser und 100 mm Höhe in das Silberrohr geführt. Handelte es sich um die Untersuchung von Salzen, die leicht kristallisieren und nicht schwer schmelzbar sind, so wurden aus diesen entsprechende Zylinder mit Hülfe einer Form aus Messing gegossen. Bei der Untersuchung von Mineralien wurden prismatische Stücke ausgeschnitten und dieselben

1) 41,7 ist das Verhältnis der beiden Hebelarme, um welches die scheinbaren Ausdehnungen auf der Trommel vergrößert werden.

2) l. c.

nach Abschleifen der Enden im Silberrohr aufeinander getürmt. Es ergab sich, daß, wenn das Silberrohr mit dem Stoff in Pulverform gefüllt wurde und der Zeiger mit einer Kraft von 0,2—0,6 kg pro 1 qcm auf das Pulver drückte, beim Erhitzen das Hebelende sich fast gar nicht hob, daß also die Pulverkörnchen ihre Ausdehnung nicht auf den Hebel übertragen, sondern offenbar seitlich ausweichen. Hieraus folgt, daß es für die Sicherheit der Resultate am günstigsten ist, die Stoffe womöglich in Form heiler Zylinder von 100 mm Länge zu untersuchen.

Nach Beschickung des Apparates wurde durch Stromschluß und successive Verringerung des Vorschaltwiderstandes

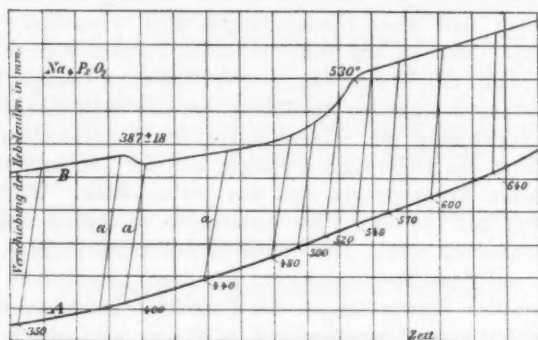


Fig. 4.

die Temperatur gesteigert, sodaß dieselbe um $250\text{--}500^\circ$ in der Stunde stieg.

Fig. 4 gibt für das Natriumpyrophosphat die beiden Kurven A und B, welche die beiden Hebelenden über dem Salz (B) und über dem Silberzylinder (A) auf dem Trommelpapier bei steigender Temperatur verzeichneten, also das Beobachtungsprotokoll. Die Abszissen geben die Zeit (10 mm gleich $6\frac{2}{3}$ Minuten), die Ordinaten den Anstieg der Hebelenden. Dividiert man die Ordinaten durch die Hebelübertragung, so erhält man die scheinbaren Ausdehnungen der Silberrohre und des Salzzylinders gegen Porzellan. Da die gegenseitige Stellung der beiden Hebelenden auf dem Trommelpapier sich mit der Zeit ändert, weil beide Hebel nicht mit

derselben Geschwindigkeit steigen, so wurden von Zeit zu Zeit ihre Stände auf dem Trommelpapier verzeichnet, und die korrespondierenden Stände durch Gerade verbunden (Linie *a*). Aus den Verschiebungen des Hebelendes über dem Silberrohr ergeben sich für jeden Punkt der Kurve *A* die Temperaturen, und folglich auch die Temperaturen der korrespondierenden Punkte auf der Kurve *B*. Trägt man letztere und die ihnen entsprechenden Verschiebungen des Hebelendes über dem Natriumpyrophosphat in ein Diagramm ein, so erhält man Fig. 5. Die Kurve *a* gibt die Abhängigkeit der scheinbaren Ausdehnung des Silberrohres von der Temperatur, *b* die des

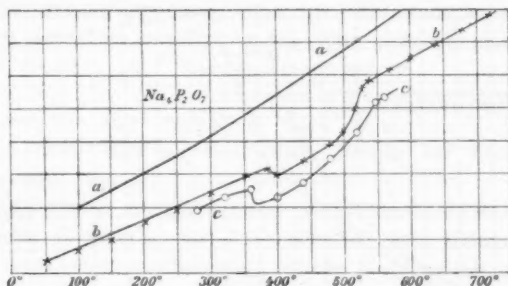


Fig. 5.

Natriumpyrophosphat bei steigender und *c* die desselben Stoffs bei fallender Temperatur.

Dieses Beispiel illustriert die Vorteile und Nachteile des Verfahrens. Der Fehler der scheinbaren Ausdehnungen ist recht erheblich, derselbe kann 10 Proz. leicht überschreiten, außerdem bezieht sich die gemessene Ausdehnung nicht auf eine wohl definierte kristallographische Richtung, wenn man kristallinische Salzzylinder untersucht; infolgedessen sind aus diesen Werten die Volumenänderungen nicht abzuleiten. Dagegen gibt das Verfahren alle Umwandlungspunkte, bei denen eine Änderung der linearen Dimension von mehr als 0,05 Proz. der Länge des sich umwandelnden Zylinders eintritt, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit selbst nicht sehr klein ist.

Beim Natriumpyrophosphat sind, wie aus dem Diagramm ersichtlich, zwei reversible Umwandlungen gefunden worden.

Die eine vollzieht sich bei Temperaturerhöhung unter Kontraktion bei 390° . Beim Abkühlen trat die entsprechende Dilatation erst bei 360° ein, was den bekannten Erscheinungen der Verzögerung bei der Bildung einer neuen Phase entspricht. Die zweite Umwandlung beginnt bei steigender Temperatur bei 520° und zwar unter Dilatation. Die Ausdehnungen des Stoffs unter 390° und über 520° sind wenig voneinander unterschieden. Es wäre möglich, daß die unter 390° und die über 520° stabilen Kristalle identisch sind, dann wären jene Umwandlungspunkte die Schnittpunkte der geschlossenen Umwandlungskurve mit den Dampfspannungskurven.

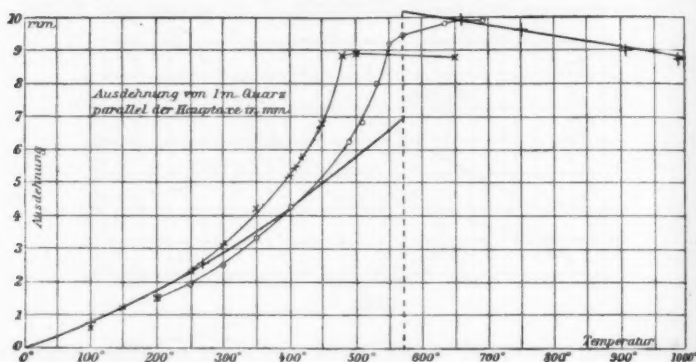


Fig. 6.

In derselben Weise wie beim Natriumpyrophosphat wurde auch bei der Untersuchung des Bergkristalles und der übrigen Stoffe verfahren.

Die Resultate betreffend die Ausdehnung des Bergkristalles sind in Fig. 6 dargestellt. Als Ordinaten sind die Ausdehnungen eines Bergkristallprismas von 1 m Länge in Millimetern aufgetragen. Die Bergkristallstücke standen im Silberrohr senkrecht auf der Hauptachse des Kristalles. Durch die stehenden Kreuze geht die von E. Mallard und H. Le Chatelier¹⁾ gezogene Ausdehnungskurve, durch die liegenden Kreuze und Kreise die mit dem Dilatographen aufgenommenen Kurven. Es ist bemerkenswert, daß die Ausdehnung des Bergkristalles

1) E. Mallard u. H. Le Chatelier, Bull. min. 13. p. 128. 1890.

mit der Temperatur nicht plötzlich zunimmt, sondern langsam, etwa wie die Volumenänderung des Wachses beim Schmelzen, als ob der Stoff nicht chemisch homogen wäre. Auch die Verschiedenheit der Umwandlungstemperaturen verschiedener Stücke Bergkristalles ist größer, als es die Fehler des Verfahrens zulassen. Nach Mallard und Le Chatelier ändern sich bei der Umwandlungstemperatur 570° auch der Drehungswinkel und die Doppelbrechung des Bergkristalles diskontinuierlich.

Es wurden ferner noch folgende Umwandlungspunkte gefunden:

Ein geschmolzener Zylinder aus Kaliumkarbonat dehnt sich bei Temperatursteigerung bei 400° plötzlich stärker aus als bei niederen oder höheren Temperaturen.

Ein Zylinder von geschmolzenem Natriumkarbonat dehnt sich von $300\text{--}450^{\circ}$ doppelt so stark aus als von $0\text{--}300^{\circ}$ und von $450\text{--}650^{\circ}$ nur um den halben Betrag der Ausdehnung von $0\text{--}300^{\circ}$ aus.

Ein Zylinder aus geschmolzenem Natriumsulfat kontrahiert sich beim Erwärmen bei 200° plötzlich und wenige Grade höher folgt eine Ausdehnung, welche die Kontraktion etwas übertrifft.

Ein Zylinder aus geschmolzenem Thalliumsulfat ändert seine Länge zwischen 400 und 460° 3—6 mal weniger als 60° unterhalb und 60° oberhalb dieses Temperaturintervalles.

Das natürlich vorkommende Fluorcalcium zersplittert beim Erwärmen bei 300° .

Keine Umwandlungen zwischen 20° bis gegen 50° unterhalb des Schmelzpunktes wurden gefunden beim Natriumchlorid und Natriumbromid und beim Kaliumchlorid und Kaliumbromid.

Es bestätigen diese Befunde die Vermutung, daß bei anorganischen Salzen nach ihrer Kristallisation beim Schmelzpunkte in der Regel bei der Abkühlung noch weitere Umwandlungen vor sich gehen, und es erschließt sich hier der Forschung eine umfangreiche Aufgabe in der Feststellung und genaueren Untersuchung dieser Umwandlungen.

Göttingen.

(Eingegangen 27. Januar 1903.)

**14. Werte der erdmagnetischen Elemente
zu Potsdam für das Jahr 1901;
von Ad. Schmidt.**

(Mitgeteilt namens der magnetischen Abteilung des Kgl. Preuß.
Meteorologischen Instituts.)

Aus den stündlichen Werten der photographisch fortlaufend aufgezeichneten magnetischen Elemente (Deklation, Horizontal- und Vertikalintensität) hat Hr. Dr. Edler mit Benutzung der absoluten Messungen (der Deklation, Horizontalintensität und Inklination) für das Jahr 1901 im Durchschnitt aller Tage die folgenden Mittelwerte abgeleitet.

Element	Werte für 1901	Änderung gegen 1900
Deklation:	$D - 9^{\circ} 52,1' \text{ (West)}$	$+4,2'$
Inklination:	$J + 66^{\circ} 30,3' \text{ (Nord)}$	$(-3,4')$
Horizontalintensität:	$H 0,188 61 \Gamma$	$+17 \gamma$
Nördliche Komponente:	$X + 0,185 82 \Gamma$	$+21 \gamma$
Östliche Komponente:	$Y - 0,032 33 \Gamma$	$+19 \gamma$
Vertikalintensität:	$Z + 0,433 87 \Gamma$	(-79γ)
Totalintensität:	$F 0,473 09 \Gamma$	(-66γ)

Das von mir hier gebrauchte Zeichen Γ steht für die Einheit der Feldstärke $\text{cm}^{-1/2} \text{g}^{1/2} \text{sec}^{-1}$, deren hunderttausendster Teil ($0,1^5 \Gamma$) nach Eschenhagen durch γ bezeichnet wird. Die Werte der Änderung gegen 1900 sind bei J, Z, F zweifelhaft. Die entsprechenden Differenzen von 1900 gegen 1899 waren $+0,4'$, $+74 \gamma$, $+78 \gamma$.¹⁾ Die Ursache der starken Abweichung ist im wesentlichen in einer Unsicherheit der absoluten Inklinationmessungen des Jahres 1900 zu suchen. Als wahrscheinlichste Werte der Säkularvariation der drei genannten Elemente wird man daher die Hälfte der Änderung von 1899 bis 1901, d. h. bei J : $-1,5'$, bei Z : -3γ und bei F : $+6 \gamma$ anzusetzen haben.

In dem Bericht über die Ergebnisse des vorausgehenden Jahres hat M. Eschenhagen (l. c.) die seit dem Bestehen

¹⁾ Vgl. M. Eschenhagen, Ann. d. Phys. 6. p. 424. 1901.

des Observatoriums, d. h. seit 1890 gewonnenen Resultate durch die Formeln

Westliche Deklination:	$D_x = 9^\circ 56,8' + 5,2'(1900 - x)$
Inklination:	$J_x = 66^\circ 33,7' + 1,4'(1900 - x)$
Horizontalintensität:	$H_x = 18844 - 22,7(1900 - x)$

dargestellt. Für das Jahr 1901 ergaben sich hieraus die folgenden Werte und damit die darunter angegebenen Abweichungen von den zuvor mitgeteilten beobachteten Werten:

Berechnet:	$9^\circ 51,1'$	$66^\circ 32,3'$	18867γ
Beob.-Ber.:	$+1,0'$	$-2,0'$	-6γ

In einem an die genannte Mitteilung anknüpfenden Aufsatz (Über die Säkularabnahme der magnetischen Deklination zu Potsdam)¹⁾ hat Prof. E. Hammer mit Recht darauf hingewiesen, daß die Genauigkeit der Potsdamer Beobachtungen wenigstens bei der Deklination die Aufstellung einer quadratischen Interpolationsformel rechtfertige und fordere. Er findet durch einfache Ausgleichung

$$D_x = 9^\circ 56,25' + 4,20'(1900 - x) + 0,104'(1900 - x)^2$$

$$\pm 0,25' \quad \pm 0,10' \quad \pm 0,01'$$

mit einer mittleren Unsicherheit des einzelnen Jahresmittels von 0,32'. Für 1901 ergibt diese Formel $9^\circ 52,15'$ — vollkommen übereinstimmend mit dem beobachteten (oben abgerundet angegebenen) Werte $9^\circ 52,14'$. Die Formel erfährt daher auch durch Hinzunahme des letzten Jahresmittels keine Änderung. Eine kleine Verbesserung um $-0,02'$ erhält man noch, wenn man bei den beobachteten Jahresmitteln die Hundertstel der Minuten mitnimmt. Diese schärferen Werte sind zusammengestellt in: G. Lüdeling, Ergebnisse zehnjähriger magnetischer Beobachtungen in Potsdam.²⁾ Mit dieser Verbesserung lautet die nunmehr auf die Beobachtungen der zwölf Jahre von 1890 bis 1901 begründete Formel in etwas anderer Darstellung so:

$$D = -10^\circ 17,24' + 5,14'(t - 1896,0) - 0,104'(t - 1896,0)^2$$

$$\pm 0,12' \quad \pm 0,02' \quad \pm 0,008'$$

1) E. Hammer, Zeitschr. f. Verm. 31. p. 181. 1902.

2) G. Lüdeling, Abhandl. d. Kgl. Pr. Met. Inst. 1. Nr. 8. 1901.

Hier bezeichnet t den Augenblick, für den D den mittleren (d. h. von periodischen und unregelmäßigen Abweichungen befreiten) Wert der nach Osten positiv gezählten Deklination darstellt. Für das Mittel des Jahres x (nach der zuvor gebrauchten Bezeichnung) ist also $t = x + 0,5$ zu setzen.

Die entsprechende Berechnung bei den beiden anderen Elementen ergab:

$$J = 66^{\circ} 39,25' - 1,47' (t - 1896,0) - 0,015' (t - 1896,0)^2 \\ \pm 0,37' \pm 0,07' \qquad \pm 0,023'$$

$$H = 187\,33,2 + 23,2 (t - 1896,0) + 0,19 (t - 1896,0)^2 \\ \pm 07 \pm 0,1 \qquad \pm 0,04$$

Bei der Inklination erweist sich die Hinzunahme des quadratischen Gliedes als bedeutungslos; der mittlere Fehler seines Koeffizienten übertrifft den Koeffizienten selbst merklich. Dieses Ergebnis zeigt, wie unsicher zur Zeit noch die wiederholt gemachten Versuche sind, das bevorstehende Minimum der Inklination voraus zu berechnen. Allerdings tragen an den starken Fehlern hauptsächlich die beiden ganz aus der Reihe der übrigen herausfallenden Jahresmittel für 1891 und 1900 die Schuld. Entschließt man sich, diese bei der Ausgleichung unberücksichtigt zu lassen, so erhält man indessen zwar wesentlich geringere mittlere Fehler, aber gleichfalls eine nicht nachweisbare Abweichung von einer der Zeit proportionalen Abnahme der Inklination. Man findet in diesem Falle

$$J = 66^{\circ} 39,06' - 1,60' (t - 1896,0) - 0,006' (t - 1896,0)^2 \\ \pm 0,12' \pm 0,04' \qquad \pm 0,009'$$

Hiernach empfiehlt es sich, für die Inklination zunächst nur eine lineare Formel anzusetzen. Als solche ergibt sich aus den Beobachtungen aller zwölf Jahre

$$J = 66^{\circ} 39,08' - 1,47' (t - 1896,0) \\ \pm 0,25' \pm 0,07'$$

Dagegen bei Ausschluß derjenigen aus den Jahren 1891 und 1900

$$J = 66^{\circ} 39,12' - 1,60' (t - 1896,0) \\ \pm 0,12' \pm 0,04'$$

Die schon erwähnte vorjährige Mitteilung enthält auch über die tägliche Schwankung der magnetischen Elemente und

über die Häufigkeit der Störungen einige Angaben, denen ich hier in wenig geänderter Darstellung die entsprechenden Ergebnisse der Beobachtungen im Jahre 1901 anreihe.

Die mittlere Amplitude (d. h. die Differenz zwischen den Mittelwerten der täglichen Extreme) betrug

1891	bei	<i>D</i>	<i>H</i>	<i>Z</i>
im Winter (Jan./März u. Oktbr./Dezbr.)	6,61'	29,5 γ	11,9 γ	
im Sommer (April/September)	10,49'	44,0 γ	21,9 γ	

Die Anzahl der Stunden, während deren die registrierten Kurven Störungen aufweisen, beläuft sich bei der Deklination auf 229, bei der Horizontal- und der Vertikalintensität auf 462 und 110. Stärkere Störungen (vom Charakter 4 oder 5 nach der von Eschenhagen eingeführten, die Stufen von 0 bis 5 umfassenden Skala) kamen am 24. März, 10. Mai, 14. August, 10. September und 28. Dezember vor.

Zum Zwecke der der Abteilung übertragenen magnetischen Landesaufnahme von Preußen hat Hr. Dr. Edler 1901 an 44 Stationen im Nordwesten und 1902 an 49 im Westen vollständige Beobachtungen aller Elemente ausgeführt. Zu erledigen bleibt nach dem ursprünglichen Plane noch die Vermessung im südwestlichen Teile der Monarchie und die zur schärferen Durchführung der Reduktion auf eine gemeinsame Normalepoche vorgesehene Wiederholung der Beobachtungen an einer Anzahl von Hauptstationen.

(Eingegangen 21. Januar 1903.)

15. *Bemerkungen zu der Arbeit des Hrn. R. Geigel:
 „Über die Absorption von Gravitationsenergie
 durch radioaktive Substanz“;
 von W. Kaufmann.*

Hr. R. Geigel hat kürzlich¹⁾ einige Messungen publiziert, aus denen eine Gewichtsabnahme eines an der Wage hängenden Körpers hervorgehen sollte, wenn ein Schälchen mit Radiumsalz untergestellt wurde. Bei der ungeheuren Wichtigkeit, die eine derartige Tatsache für die gesamte Physik haben würde, schien es mir angebracht, die Messungen unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln zu wiederholen, um so mehr, als der Verfasser selbst von der Art, wie er sich vor den vielen bei feinen Wägungen auftretenden Fehlerquellen schützte, so gut wie gar nichts angibt.

Bei einer ersten Wiederholung der Versuche in der vom Verfasser angegebenen Anordnung erhielt ich in der Tat Gewichts differenzen von derselben Größenordnung wie Verfasser sie angibt, auch der eigentümliche Gang der Erscheinung — allmähliche Abnahme der Differenz — zeigte sich bestätigt; *nur war es dabei ganz gleichgültig, ob das untergesetzte Schälchen Radiumsalz enthielt, oder nicht*; notwendige und hinreichende Bedingung zur Erzielung des Effektes war bloß, *daß das Schälchen beim Unterschieben mit den Fingern angefaßt wurde*. Die Erklärung ist naheliegend: Die an dem durch das Anfassen erwärmten Schälchen aufsteigenden Luftströme bringen die scheinbare Gewichtsverminderung hervor.

Um jedoch jeden Zweifel an dem Ursprung der vom Verfasser beobachteten Erscheinung aus irgend welchen Fehlerquellen zu zerstreuen, teile ich im folgenden einige weitere Beobachtungen mit, die unter Anwendung aller nötigen Vorsichtsmaßregeln angestellt sind. Es wurde eine kurzarmige Wage von Sartorius in Göttingen benutzt, deren Empfindlichkeit auf zehn Teilstriche pro Milligramm gesteigert wurde.

1) R. Geigel, Ann. d. Phys. 10. p. 429. 1903.

Um die Schwingungsdauer zu verkürzen, wurden die Schalen abgenommen und an jeder Seite ein 10 g-Stück an einem feinen Drahte so aufgehängt, daß das Schälchen mit Radiumsalz dicht darunter geschoben werden konnte; dadurch, daß das Radium abwechselnd links und rechts untergeschoben wurde, war eine Verdoppelung der Empfindlichkeit erzielt. Die verwandte Menge von Radiumchlorid betrug 2 g eines von der „Société des produits chimiques“ in Paris bezogenen Präparates von der Aktivität 1000; das Schälchen war an einem Holzklotz so befestigt, daß es, ohne berührt zu werden, mittels eines aus dem Wagekasten herausragenden Griffes immer wieder an genau dieselbe Stelle geschoben werden konnte. Die Wage stand auf einem massiven Steintisch in einem dunklen Zimmer. Durch einen passend angebrachten Spiegel wurde das Licht einer Nernstlampe bloß auf die Skala geworfen, während die übrige Wage durch einen Pappschild vor Bestrahlung geschützt war.

Jede einzelne Messungsreihe bestand aus vier rasch hintereinander ausgeführten Wägungen, bei denen abwechselnd das Radium links oder rechts sich befand.

Messung I—V. (Die Zahlen geben die aus fünf Umkehrpunkten bestimmten Schwingungsmittelpunkte an.)

Durchmesser des Schälchens 27 mm, Schichthöhe 3 mm.

	Radium links	Radium rechts
I.	1. 10,0	2. 10,05
	3. 10,05	4. 10,02
	Mittel: 10,025	Mittel: 10,035
	Differenz $l - r$: - 0,01.	
II.	1. 9,65	2. 9,65
	3. 9,57	4. 9,60
	Mittel: 9,61	Mittel: 9,625
	Differenz $l - r$: - 0,015.	
III.	2. 9,55	1. 9,60
	4. 9,69	3. 9,60
	Mittel: 9,62	Mittel: 9,60
	Differenz $l - r$: + 0,02.	
IV.	1. 9,65	2. 9,64
	3. 9,71	4. 9,80
	Mittel: 9,68	Mittel: 9,71
	Differenz $l - r$: - 0,03.	

	Radium links	Radium rechts
V.	1. 10,13	2. 10,07
	3. 10,02	4. 9,94
	Mittel: 10,075	Mittel: 10,005
	Differenz $l - r$: + 0,06.	

Die Differenzen der Einstellungen mit Radium links und Radium rechts sind bald positiv, bald negativ und halten sich innerhalb der Fehlergrenzen der Ablesung; das Gesamtmittel aus sämtlichen fünf Wägungen ist:

$$l - r: +0,005 \text{ Teile}$$

oder

$$l - r: +0,0005 \text{ mg.}$$

Wollte man diese minimale Differenz im Sinne der Geigel'schen Auffassung deuten, so würde der hier beobachtete Effekt jedenfalls nur etwa den 200^{sten} Teil des von Hrn. Geigel gefundenen betragen; richtiger ist es natürlich, diese kleine Differenz den Beobachtungsfehlern zuzuschreiben.

Hr. Geigel findet ferner, daß die beobachteten Differenzen von der Form des das Radium enthaltenden Gefäßes abhängen. Auch dies ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß die aufsteigenden Luftströme um so mehr auf das Gewicht einwirken müssen, je mehr der Durchmesser des Gefäßes mit dem des Gewichtes übereinstimmt. Ich machte deshalb auch noch einige Wägungen mit einem Gefäß von 10 mm Durchmesser und 13 mm Höhe, das die Radiummenge von 2 g gerade faßte; die Unregelmäßigkeiten waren hier in der Tat etwas größer, das Gesamtmittel betrug hier etwa $\frac{1}{30}$ des nach Hrn. Geigels Angaben zu erwartenden Effektes. Auch diese Differenz liegt faktisch noch ganz innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler, da sie nur $\frac{1}{30}$ Teilstrich beträgt.

Solange also kein weiteres Beobachtungsmaterial beigebracht wird, muß man wohl annehmen, daß die von Hrn. Geigel beobachteten Gewichts-differenzen bloß das Resultat von Störungen, namentlich thermischer Natur sind. Um so mehr erübrigt es wohl, auf die merkwürdige Integrationsmethode des Verfassers (p. 433, l. c.) näher einzugehen.

Göttingen, Physik. Inst. d. Univ., Februar 1903.

(Eingegangen 11. Februar 1903.)



Soeben wurden nachstehende Kataloge unseres antiquarischen Lagers, die Bibliothek des verstorbenen Herrn Gustav Hausmann enthaltend, ausgegeben:

468. Physik, Mechanik, Dynamik etc.

(Hierin ein komplettes Exemplar von Poggendorffs Annalen zu *N* 4000.)

469. Elektrizität, Magnetismus etc.

470. Chemie und chem. Technologie.

Die Kataloge stehen auf Wunsch gratis zu Diensten.

Frankfurt a. M., Hochstr. 6.

Joseph Baer & Co.

**Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller,
Bonn a. Rhein.**

Wissenschaftliche Glasapparate und Präcisionsinstrumente.

Specialität:

Elektrische Röhren nach Geissler, Crookes, Puluj, Hittorff, Arons, Lecher etc. — Spectralröhren (Argon- u. Helium-Röhren).

Röntgen-Röhren. — Braun'sche Kathodenstrahlröhren. Tesla-Röhren. — Luftpumpen nach Geissler und Töpler-Hagen.

Rowland's Diffractionsgritter und Photogramme.

Feine Thermometer.

Kataloge auf Verlangen.

**The European
Weston Electrical Instrument Co.**

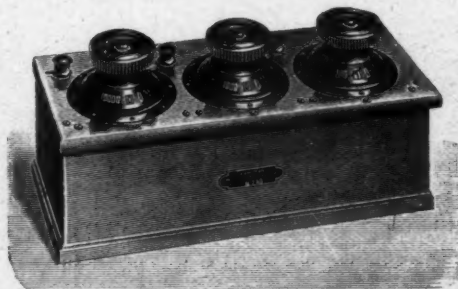
G. m. b. H.

Specialfabrik für elektrische Messinstrumente.

Berlin S., Ritterstrasse 88.

Die
„Weston'schen
Fabrikate“

sind unerreicht in
jeder Beziehung
und warnen wir vor
geringwerthiger
Nachahmung.



Präcisionsdekadenwiderstand mit verdeckten Kontakten und springenden Ziffern. D. K.-P.

==== *Cataloge auf Anfrage gratis.* =====

M. Bornhäuser,

Zechenhausweg
Nr. 14,

Ilmenau i. Thür.,

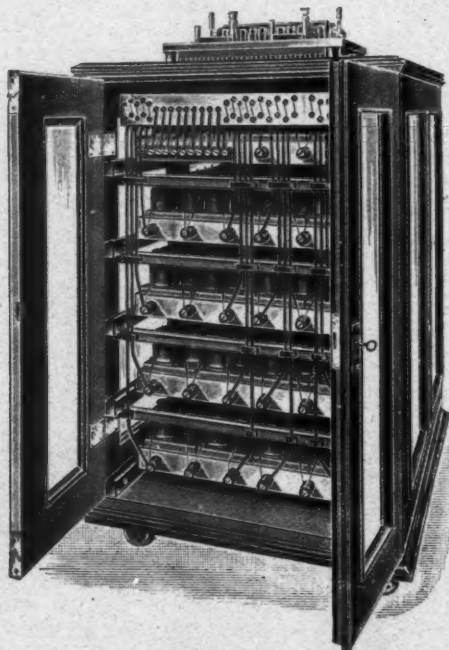
Zechenhausweg
Nr. 14.

Specialität:

Hochspannungsbatterien kleiner Accumulatoren

D. R. G.-M.

nach dem Modell der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt,
in jeder Spannung, stationär oder transportabel,
nebst vollständigem Zubehör in jeder Ausstattung.



Transportable Batterie von 1000 Volt.

Ladespannung 125 Volt, Entladespannung regulirbar von 10 zu 10 Volt,
Capacität bei 1000 Volt ca. 1 Ampèrestunde.

Höhe 89 cm, Breite 65 cm, Länge 87 cm, Gewicht ca. 280 kg.

Genaue Beschreibungen und Preise auf gefällige Anfrage.



Drehbänke

Specialität

Präcisions-Zangen-Drehbänke

und

kleinere Mechanikerbänke für
Laboratoriengebrauch

WILHELM EISENFÜHR, Berlin S. 14.

Telephon IV 1740. : Lieferant verschiedener Universitäten. : Firma gegr. 1864

RICHARD MÜLLER-URI, Braunschweig,

neben der Techn. Hochschule.

Neueste glastechnische Constructionen. Quecksilber-Bogenlampen. Quecksilberlicht-Röhren. Lichtelektrische Apparate. Thermometer für flüssige Luft. Elektroskope. Braun'sche Röhren. Stromdemonstrationsapparat D. R. G. M. Wärmeleitungsapparat D. R. G. M. Original-Vacuumscale etc. etc.

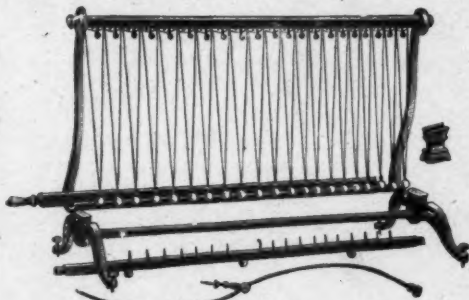
G. LORENZ, Chemnitz

Schillerstrasse 15,

fertigt

alle physikalische Apparate

in möglichst grosser und nur sorgfältiger Ausführung.



Wellmaschine nach Mach.

Spezialität in Demonstrationsapparaten für die
Hertz'schen, Marconi'schen und
Tesla'schen Versuche. — Lecher'sche Wellen. —
Elektrische Resonanz. — Funkeninduktoren. —
Experimentiertische. — Zimmerverdunkelungen.

Rich. Magen,

Optiker und Mechaniker,

Berlin NW. 40, Scharnhorststr. 34a.

Für Spiegelgalvanometer:

Flachparallel-Spiegel v. 3 bis 30 mm Durchm. Ganz dünn u. leicht, sowie Hohlspiegel von 14 mm Durchm. 1-1.2 etc. bis 3 Mtr. Focus. Glasscalen von $\frac{1}{4}$ bis 1 m Mtr. lang. Maassstäbe in Glas u. Metall (in beliebigen Intervallen) bis $\frac{1}{1000}$ mm genau. Interferenzgitter für Schulen von 10-400 Striche per mm. Flachparallelglas jeder Stärke, Glasprismen. Metallspiegel in Spiegelmetall.

Preisverzeichniss gratis.

Paul Kröplin,

Bützow i. M.,

mech. Werkstätte für Lehrmittel,

Motorbetrieb,

liefert als Specialität

Apparate

nach Hertz, Marconi, Tesla, Röntgen, Lodge und Lecher.

Funkenductoren und polarisirte Relais.

Alleinvertrieb für Oesterreich-Ungarn: A. Pichlers Wittve u. Sohn, Wien.



UNGER & HOFFMANN

Gegründet
1878.

* Dresden-A. 16. *

Gegründet
1878.

Fabrik von Projektions-Apparaten

für wissenschaftliche Zwecke und für Vorträge. Praktische Einrichtungen für Petroleum, Gasglühlicht, Acetylen, Kalklicht, Aetherlicht, elektr. Bogenlicht.

Katalog reich illustriert, 560 S. stark, gratis. Kosten-Anschläge und Rat bereitwilligst.

Louis Müller-Unkel

Braunschweig, Rebenstr. 13.

Glastechnische Werkstätte.

Gegründet 1888. Specialitäten:

Vacuumelektroskope nach H. Pflaum.

Lichtelektrische Apparate — Tesla-Apparate —

Transformatoren nach Elster u. Geitel. Geissler'sche

— Crookes'sche — Röntgenröhren. Spectralröhren.

Glaspräzisionsinstrumente.

Carl Zeiss, Optische Werkstätte, Jena.

Berlin NW., Dorotheenstr. 29. II.

London W., 29 Margaret Street, Regent Street.

Wien IX/3., Ferstelgasse 1, Ecke Maximilianplatz.

Frankfurt a. M., Kaiserstr. 16.

Spektrometer und Refractometer für feste und flüssige Körper

(14 verschiedene Modelle) für physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen, für Lehr- und Uebungszwecke, für die Zwecke der praktischen Optik, für krystallographisch-mineralogische Untersuchungen und für chemisch-technische Zwecke.

Prismen jeder Art und optisch-physikalische Präparate. Spektroskope.

(Hand- und Taschenspektroskope, Vergleichsspektroskope für die gleichzeitige Beobachtung von zwei bez. drei Spektren.)

Winkel- und Längenmessapparate.

(Goniometer, Dickenmesser, Comparatoren, Sphärometer, Focometer.)

Interferenzapparate.

(Dilatometer, Interferenzmessapparat, Interferenztischen etc.)

Interferenzrefractometer und Schlierenapparate.

Stereoskopischer Entfernungsmesser

und verschiedene zu Demonstrationszwecken dienende Instrumente.

Ausführung von Neuconstructions- optischer Apparate nach speziellem Auftrag.

Beschreibung der einzelnen Apparate und Preislisten werden auf Wunsch gratis und franco zur Verfügung gestellt.

Ausserdem stehen Interessenten gratis und franco zur Verfügung unsere Kataloge über:

Mikroskope und mikroskopische Hilfsapparate,

Apparate für Mikrophotographie und Projection,

Mikroprojectionsapparate für durchfallendes und auffallendes Licht,

Photographische Objective und optisch-photographische Hilfsapparate,

Zeiss-Feldstecher und Relief-Fernrohre,

Neue binoculare und monoculare Stand-(Aussichts-)Fernrohre,

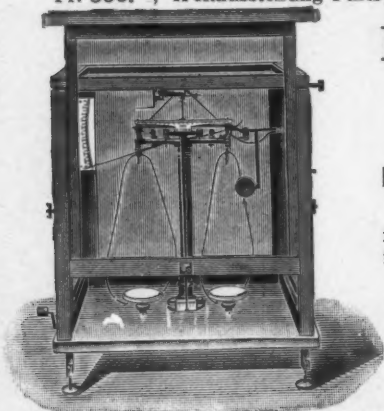
Astronomische Objective und Instrumente.

PAUL BUNGE

HAMBURG, Ottostrasse 13.

Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897 — Diplome d'honneur und Extra-Ehrenpreis von
Fr. 500.—, Weltausstellung Paris 1900 — Grand Prix.



Mechanisches Institut,

gegründet 1866.

Specialität:

**Physikalische und analytische
Waagen**

in garantirt vorzüglicher Aus-
führung und allen Preislagen.

**Schnelltschwingende
Waagen für Chemiker.**



Preislisten kostenfrei.

Keiser & Schmidt

Berlin N., Johannisstr. 20.

Ampèremeter und Voltmeter

nach Deprez-d'Arsonval, D. R.-P.

Funkeninduktoren, Condensatoren, Spiegelgalvanometer.

Thermo-Element

nach Angabe des Herrn Prof. Dr. Rubens.

Pyrometer

zum Messen von Temperaturen bis 1600° Celsius.

Galvanometer

zu Linde'schen Kältemessungen.

== Preisverzeichnisse kostenfrei. ==

E. LEITZ,

**Optische Werkstätte,
Wetzlar.**

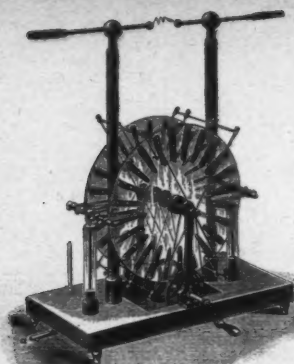
Zweiggeschäfte: Berlin NW., Luisenstr. 45.
New York 411 W., 59th Str. Chicago 32—38, Clark Str.



== Neuestes Modell 1902. ==

Mikroskope,
Mikrotome, Mikrophotogr. und Projections-Apparate,
Photographische Objective.

==== *Preislisten kostenfrei.* =====



J. Robert Voss,
 Mechaniker,
 Berlin N.O. 18, Pallisadenstr. 20.

Specialität:

**Influenz-Elektisir-
 Maschinen**

aller Systeme

(auch die dazu gehörigen Nebenapparate)
 und

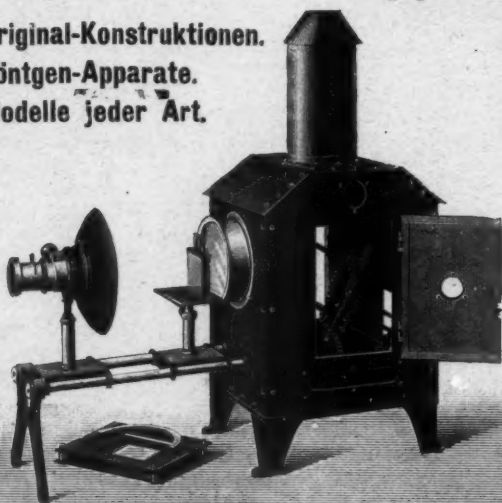
Metall-Spiral-Hygrometer
 in allen Ausführungen.

Physikalische Apparate.

Original-Konstruktionen.

Röntgen-Apparate.

Modelle jeder Art.



Neue Preisliste, über 4000 Nummern und 1600 Abbildungen
 enthaltend, soeben erschienen.

Ferdinand Ernecke,

Hoflieferant Seiner Majestät des Kaisers.

Königgrätzerstr. 112, Berlin S.W., Königgrätzerstr. 112.

— Begründet 1850. —

Dr. Schleussner's Trockenplatten

erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer hohen **Empfindlichkeit** und **Gleichmässigkeit** einer allgemeinen Beliebtheit.

Spezialitäten: Momentplatten für Astronomische und Röntgen-aufnahmen, für Aufnahmen fliegender Geschosse, Microphotographie und Spectralphotographie. — Orthochromatische Platten, Abzieh-platten für Lichtdruck, Celluloidfolien. — Rollfilms für Tageslicht-cameras.

Trockenplattenfabrik a. Actien

vormals **Dr. C. Schleussner in Frankfurt a. M.**



Doppelwandige Gefässe nach Dewar zu den Versuchen flüssiger Luft.

Anfertigung chemischer und physikalischer Glasinstrumente.
Röntgenröhren, Normal-Thermometer, gealichte Messgeräthe,
Quecksilber-Luftpumpen, Marconiröhren etc.

Reinhold Burger, Berlin N., Chausseest. 2 E.

Fernsprecher-Amt III, 5528.



P_räcisions-Uhr- und Laufwerke.

sowie Räder, Triebe, Zeigerwellen, schräge Triebe und
Zahnstangen

==== fertigt als Specialität =====

OTTO LINDIG, Glashütte, Sa.

A. Eberhard vorm. **R. Nippe,**

Berlin NW.,

St. Petersburg,

Platz vor dem neuen Thor 1a,

Demidow Pereulok 2.

**Chemische und physikalische Apparate und
Gebrauchsgegenstände.**

Glas-Präcisions-Instrumente und volumetrische Messapparate.

Feinste Thermometer von -200 bis $+550$ Grad.

Quecksilber-Luftpumpen neuester Construction.

Vacuum-Röhren

nach *Braun, Crookes, Geissler, Hittorff, Puluj, Röntgen* etc.

Spectral-Röhren.

Mikroskope, Photometer,

Projectionsapparate, Spectralapparate aller Werkstätten
zu Originalpreisen.

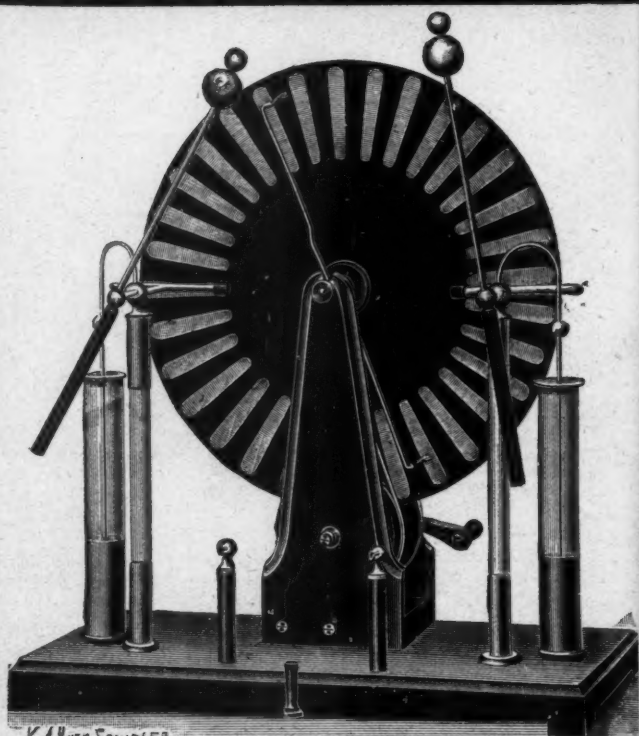
Physikalisch-analytische Waagen und Gewichte aller Systeme.

Complete Einrichtung von Laboratorien u. Vorlesungsräumen.

Sachgemässe Kostenanschläge.

Ausserst billige Preise.

Grosse illustrierte Preislisten kostenlos.



Influenz-Maschinen

„Wimshurst“-Maschinen

in höchster Vollkommenheit

ALFRED WEHRSEN

Berlin S. O. 33

== Illustrirte Preisliste gratis ==

Hartmann & Braun A.-G., Frankfurt a. M.
 Elektrische und magnetische Messinstrumente und Hilfsapparate.
 Königl. Preussische Goldene Staatsmedaille.



Kompensationsapparat mit Kurbelschaltung.
 Kataloge auf Verlangen zur Verfügung.

Physikalische Demonstrationsapparate



Leppin & Masche

Berlin SO.

Engelufer 17.

Eigene Konstruktionen.

**Neue Preislisten
 für Physik — Chemie.**

Rudolf Loës, Leipzig-Reudnitz,
Breitkopfstrasse 7,
liefert

Hochätzungen (Buchdruckklischés)

in Zink und Kupfer — Halbton und Strich
für ein- oder mehrfarbig bei höchster Vollendung.

Kunstdruckerei.

Ateliers für Zeichnung, Lithographie und Karthographie.



LOUIS WILLE

Am Gewandhaus **Leipzig** Am Reichsgericht
Uhren- und Chronometermacher
Präcisionsregleur.

Ständig 800 Uhren aller existirenden Arten
auf Lager.

Werkstatt für Neuarbeiten und Reparaturen.
Chronographen = antimagnet. Uhren.
Höchste Auszeichnungen nur eigener Arbeiten.

*Goldene Medaille,
in- und ausländische Patente, Ehrendiplome,
71 amtliche Sternwartungsgeszeugnisse I. Kl.*

Bestes galv. Element



für physik.-chemische
Laboratorien.

ff. Referenzen.

Brochüre gratis.

Umbreit & Matthes,

Leipzig-Pl. II.

Verlag von Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Ein treffliches Buch ist die

Anleitung zum Glasblasen

von Prof. Dr. H. Ebert.

2. Auflage. 1897. M. 2.—

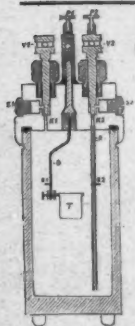
Max Stuhl, Berlin.

Glastechnische Werkstätte,

jetzt

130 Friedrichstrasse 130

(früher Philippstr. 22).



Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4. **Polarisations-Apparate**

in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf.

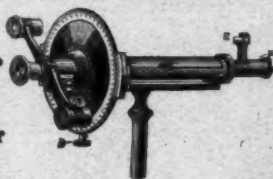
New!

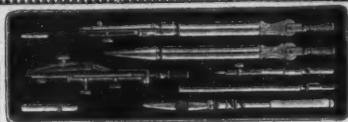
New!

Calorimeter

nach Berthelot-Mahler,
verbessert nach Dr. Kroecker

(gesetzlich geschützt).





**PARIS 1900
GRAND PRIX**

Illustrierte Preislisten gratis.

Präcisions- Reisszeuge

Astronomische Uhren,
Compensationspendel.

Clemens Riefler

Fabrik mathemat. Instrumente

Nesselwang u. München.

Gegründet 1841.

Physikalisch-mechanisches Institut

von Prof. Dr. M. Th. Edelmann in München.

Präcisions-Messapparate im Bereiche von Elektrizität,
Erdmagnetismus, Elektrotechnik etc.

(Preisverzeichniss, reich illustriert, gratis.)

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.

Berlin W., Carlsbad 15.

Spezialität seit 1890:

Präcisions-Widerstände a. Manganin

nach der Methode

der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.
(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde,
Juli 1889, Januar 1890, Nov.-Dezember 1895.)

Normal-Widerstände von 0,0001—100000 Ohm.
— Abzweig-Widerstände von 1—0,00001 Ohm mit
Petroleum- oder Luftkühlung, für Strommes-
sung bis 6000 Amp. — Rheostaten, Wheatstone-
sche Brücken, Thomson'sche Doppelbrücken für alle
Messbereiche, mit Stöpsel- oder Kurbelschal-
tung, in jeder gewünschten Ausführung. —
Kompensations-Apparate für genaue Spannung-
messung in 6 Modellen. — Normal-Elemente,
beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichs-
anstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch
als Präcisionswiderstände beglaubigt. — Ver-
kaufslager von Manganin-Draht und -Blech
von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— Illustrierte Preisliste. —



Günther & Tegetmeyer.

**Werkstatt für Präcisions-Mechanik
Braunschweig.**

Wasserstrahl-Duplicatoren, Actinometer, Quadrantenelectrometer,
Electroscope mit Natriumtrocknung (D.R.G.M.), Apparate zur Messung
der Electricitätszerstreuung in der Luft, etc. nach Elster und Geitel.

Registrier-Electroscope nach Birkeland (konstruiert für den Gebrauch bei
der norwegischen Nordlicht-Expedition 1899).

Photohædolit für meteorologische Zwecke nach Koppe.

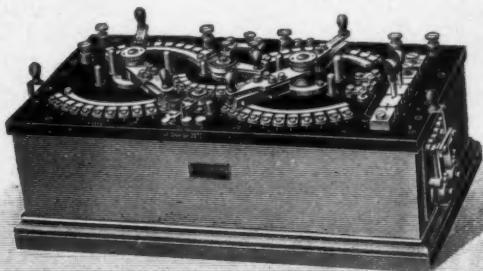
Ablesefernrohre.



SIEMENS & HALSKE A.-G.

Berliner Werk

Berlin SW., Markgrafenstrasse 94.



Kompensationsapparat für genaue Strom- und Spannungsmessungen.

Normalwiderstände für Strommessungen.

Messbrücken für Thomson'sche und Wheatstone'sche Schaltung.

Widerstände aus Manganindraht von 1 und 10 Megohm in je 10 Stufen.

Spiegelgalvanometer nach Deprez-d'Arsonval.

Spiegel-Elektrodynamometer.

Panzergalvanometer.

Apparate für Eisenuntersuchungen.



F. Sartorius, Göttingen.

Mechanische Werkstätten zu Göttingen und Rauschenwasser.

Waagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

== Specialität: ==

Analysenwaagen

nur eigener bewährtester Construction.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.



Sartorius' neuer Wärmekasten

zum Brüten von Bacillen und zum Einbetten mikroskopischer Präparate in Paraffin für beliebiges Heizmaterial, unabhängig von Gasleitung, mit vielfach prämiirter Wärmeregulirung.

Patentirt in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn etc.


Auf allen beschickten Ausstellungen prämiirt, zuletzt Weltausstellung Brüssel, Diplom d'honneur und Preis 500 Frs., für beste Construction in Feinwaagen.

Kataloge in 3 Sprachen gratis und franco.

— Vertreter in allen Ländern. —

Fabrik-  Marke.

Emil Gundelach, Gehlberg i. Thüringen.

Glashütte  Glasbläserei
mit Regenerativ-Gasofen. mit eigener Gasanstalt.

Schleiferei. Tischlerei. Dampfbetrieb.

Röhren, Kolben, Bechergläser, Kochflaschen etc. aus Glas von hohem Widerstand gegen chemische Agentien und gegen Temperaturwechsel.



Sämmtliche Glasapparate und Instrumente für wissenschaftlichen und technischen Gebrauch.

Doppelwandige Flaschen nach Dewar für flüssige Luft, versilbert und unversilbert.

Elektrische Vacuumröhren nach Geissler, Crookes, Hittorf, Tesla, Moore etc.,

speciell:



Röntgenröhren von hervorragender Qualität.

(Röntgenröhren für Wehnelt-Unterbrecher, D.R.P. No. 109 440, Röntgenröhren mit Regenerirvorrichtung, D.R.P. No. 103 100.)

Bis jetzt wurden über 30 000 Stück Röntgenröhren gefertigt.

Die Firma besteht seit 1852.



Neuer Widerstand oder Brücke
mit 100- u. 1000-Teilung.
D. R.-Patent a.

Elektrizitätsgesellschaft
Gebr. Ruhstrat,
Göttingen.

Schlitten-, Schiefer- und Porzellan-
widerstände von 15 *M* an.

Schalttafeln
auf Schiefer oder Marmor

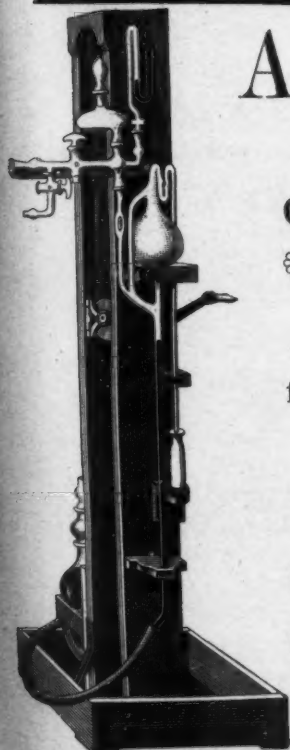
für physikalische,
medizinische und technische Zwecke.

Dynamo-Maschinen, Elektromotoren,
sowie

Messinstrumente jeder Art.

Anfertigung elektrischer Apparate nach
Zeichnung oder näherer Angabe.

Hauptkatalog gratis.



A. HAAK,

= Jena. =

Glastechnische * *
* * * **Werkstätten.**

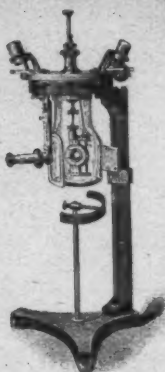
Thermometer
für Wissenschaft und Technik,
von -200 bis $+575^{\circ}$.

Barometer
mit constantem Nullpunkt,
eigene Construction.

Elektrische Apparate und Röhren
nach Geissler, Crookes,
Hittorff, Röntgen, Puluj, Hertz, Lenard.

Volumetrische Messinstrumente.

Illustrierte Preislisten zu Diensten.



W. APEL, Universitäts-
Mechaniker, **Inh. Dr. M. APEL.**
Geschäftsgründung 1898. Göttingen. Geschäftsgründung 1898.
Chemische und physikalische Apparate.

Specialitäten:

Rauchgasapparate, **Calorimeter** zur
Bestimmung des **Brennwerthes** der verschiedenen
Brennstoffe und von Gasen, nach Ferd. Fischer
Thermometer nach Ferd. Fischer. (Taschen-
buch für Feuerungstechniker.)
Apparat z. Bestimmung d. **Dielektricitätsconstanten**
nach Nernst. (Zeitschr. f. physik. Chemie. XIV, 4.)
Totalreflectometer nach Kohlrausch.
Demonstrationsapparate n. Behrendsen
und Grimschl.
Krystallmodelle aus Holz und Glastafeln
nach Klein, Naumann und Rose.
Milchprüfungsbestecke nach Tollens.

GEORG WESTPHAL, Celle (Hannover).

Mechanisches Institut.

Waagen und Gewichte für wissenschaftliche, chemische
und technische Zwecke.

SOCIETE GENEVOISE

pour la Construction

D'INSTRUMENTS DE PHYSIQUE ET DE MECANIQUE

Genf. 5 Chemin Gourgas.

**Kreis- und Längentheilmaschinen, Comparatoren,
Kathetometer, Mikrometrische Schrauben, Normalmaasse,**

Normalmeter

in verschiedenen Längen, aus Nickelstahl (Invar), Nickel, Bronze,
in der H-Form, 5 Meter lang in Invar.

*Höchste Garantie der sauberen Ausführung der
exaktesten Arbeiten.*

Astronomische, optische, elektrische Instrumente.

Vollständige Ausstattung für Universitäten.

Funkentelegraphische Apparate (hohe Frequenz),
nach Tesla, Oudin, Marconi.

Kataloge zur Verfügung.

Special-Fabrik
elektrischer Messapparate
Gans & Goldschmidt
BERLIN N 24.

*Fabrikation aller in der elektrischen Messtechnik vorkommenden
 Instrumente und Apparate.*

MAX WOLZ in Bonn a. Rh.
 Werkstätte für wissenschaftliche Präcisions-Instrumente.

Physikalische Instrumente:

Spektrometer nach Raps (Zeitschr. f. Instrum.-Kunde. 1887. H. 8 und Handb. d. Spektrosk. von H. Kayser, pag. 495) bis zu den Einfachsten. **Refractometer** nach Pulfrich. **Kathetometer**. **Ablesefernrohre** von den Einfachsten bis zu den Vollkommensten. **Apparat zum Ausmessen von Spektrophotogrammen** nach Kayser (Handb. des Spektrosk. von H. Kayser, pag. 644). **Längen- und Kreistellmaschinen** f. d. verschied. Zwecke. **Lithographie von Sternkarten**: Bonner Sternkarten, II. Serie, Schönfeld. **Atlas stellarum variab.** J. S. Hagen, S. J.

Alt, Eberhardt & Jäger,
Ilmenau (Thüringen).

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläserei,
 Glasschleiferei, Holzwarenfabrik, Mechan.
 Werkstatt, Schriftmalerei und Emailiranstalt.

Glas-Apparate,
Instrumente und Utensilien

in bekannter bester Ausführung
 für alle Gebiete der Chemie, Elektrochemie, Physik, Wissen-
 schaft und Technik.

Chemische und hochgradige Thermometer,

Normal-Aräometer
 für alle speciellen Flüssigkeiten in feinsten Herstellung.

Genachte chemische Messgeräte
 (K. K. N. Eichungscommission).

Glasröhren und Stäbe

— in den verschiedensten Formen. —

Einrichtungen von Laboratorien für höhere

Lehranstalten, Universitäten, Schulen, Fabriklaboratorien
 des chemischen Grossbetriebes.

Anfertigung neuer Apparate nach Skizzen und Angaben.

Eigenes chemisches Laboratorium.

Spezialisten auf Wunsch.

Lambrecht's Normal- Quecksilber-Barometer



hat eine Anzahl wesentlicher Unterscheidungsmerkmale anderen derartigen Instrumenten gegenüber, die es zu einem

Normal-Instrument machen, welches jeder Besitzer selbst auf seine Genauigkeit prüfen kann. Ausser diesem gibt es kein bis auf $\frac{1}{100}$ mm genau zeigendes Barometer, welches in völlig gebrauchsfähigem Zustande per Post, Bahn und Schiff unter Garantie der guten Überkunft zu versenden ist.

Wilh. Lambrecht

Gegründet 1859.

Göttingen (Georgia Augusta).

Inhaber des Ordens für Kunst und Wissenschaft, der grossen goldenen und verschiedener anderer Staatsmedaillen.

Erstklassige Gutachten von europäischen Autoritäten zu Diensten.

Vertreter an allen grösseren Plätzen des In- und Auslandes.

Für die Schweiz, Italien und die österreich. Alpenländer: C. A. Ulbrich & Co. in Zürich.

Interessenten erhalten bei Berufung auf diese Anzeige illustrierte Preislisten etc. gratis.

Lambrecht's neuester Taupunktzeiger. Modell 1902.



Zum direkten Ablesen der absoluten Feuchtigkeit. Denkbar einfachste Konstruktion. Ein Präzisions-Instrument ersten Ranges zur Vorausbestimmung von Nachtfrost, Gewitter und Hagelwetter.

Max Kohl, Chemnitz i. S.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

fertigt als Spezialität;

Funkeninduktoren für Gleichstrom mit veränderlicher Selbstinduktion für jede Spannung bis 250 Volt durch Induktionskommutator nach Kohl; für Wehnelt-Unterbrecher mit einem oder mehreren Kontaktstiften; gleichgut geeignet für Anwendung weicher, mittelweicher oder harter Röntgenröhren; für ganz langsame und allerschnellste Unterbrechungen verwendbar; die Einrichtung ermöglicht grösste Schonung der Röntgenröhren bei sehr geringem Stromverbrauch und liefert grossartige Durchleuchtungen. Bei Anwendung der Schaltung für mittelweiche Röhren kann jeder rotierende Unterbrecher in voller Leistung betrieben werden.

Neu! Neu! Neu!

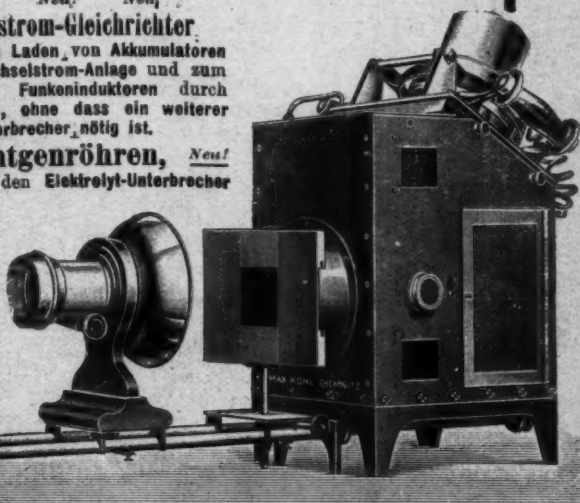
Wechselstrom-Gleichrichter

zum direkten Laden von Akkumulatoren an einer Wechselstrom-Anlage und zum Betrieb von Funkeninduktoren durch Wechselstrom, ohne dass ein weiterer Unterbrecher nötig ist.

Neu! Röntgenröhren, Neu!

speziell für den Elektrolyt-Unterbrecher hergestellt.

Dieselben
ermöglichen
Becken-
auf-
nahmen
in
10—20
Sekunden.



Projektionsapparate für Bogenlicht, Gleich- oder Wechselstrom, Kalklicht, Acetylen- oder Zirkonbeleuchtung, mit angestrichter optischer Bank.

Durch Aufsetzen einzelner Ansätze ist es möglich, die Projektionsapparate für alle Polarisations-, Doppelbrechungs-, Interferenz- und Lichtbrechungsversuche zu verwenden!

Fabrikation physikalischer Instrumente, Apparate nach Tesla, Hertz, Marconi.

Vollständige Einrichtungen von physikalischen u. chem. Auditorien in gediegener, zweckmässiger Ausführung.

Rotierende Vacuumpumpe,

Kraftbedarf ca. 1/3 Ps., ohne Ventile, brauchen keine Wartung, entleeren in ca. 15 bis 16 Sec. einen Recipienten von 2 l Inhalt auf 3 mm Hg Druck, speziell für physikalische u. namentlich chemische Arbeiten geeignet; werden mit Antriebsachse, Kurbel, oder in Verbindung mit Elektromotoren geliefert; auch vorzüglich als Gebläse verwendbar.

Spezial-Listen auf Wunsch.

E. Leybold's Nachfolger,

== Köln a. Rh. ==

Mechanische und optische Werkstätten.



Absorptionsplatten

nach Professor Wood,

welche alle sichtbaren Lichtstrahlen absorbiren und nur
die ultravioletten Strahlen durchlassen.

Diese Absorptionsplatten gestatten unter anderen
folgende zwei Vorlesungsversuche anzustellen:

Die Strahlen eines elektrischen Lichtbogens werden
durch die Condensorlinsen eines Projektionsapparates ver-
einigt und in den Brennpunkt ein Fläschchen mit Uran-
nitrat gehalten. Bringt man dann zwischen Condensor
und Urannitrat die Absorptionsplatte, so leuchtet das-
selbe intensiv hellgrün auf.

Entwirft man auf dem Schirme das Spektrum des
elektrischen Lichtbogens und hält die Absorptionsplatte
vor den Spalt oder vor die Objectivlinse, so erscheinen
gar keine Linien mehr auf dem Schirme; bringt man
nun einen Fluoreszenzschirm an die Stelle des ultra-
violetten Theiles des Spektrums, so leuchtet dieser
hell auf.

Bei beiden Versuchen ist dafür zu sorgen, daß alles
fremde Licht abgeblendet wird.

Preis Mark 15.—.

Alleinige Inseratenannahme durch: Max Gelsdorf, Leipzig-Gohlis, Böhmeistr. 9.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

